

N° D'ORDRE :

576.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. J. MEUNIER.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HEXACHLORURES ET L'HEXABROMURE
DE BENZINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juillet 1886, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL,

BOUTY,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886

N° D'ORDRE :

576.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. J. MEUNIER.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HEXACHLORURES ET L'HEXABROMURE
DE BENZINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juillet 1886, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, }
BOUTY, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEUR HONORAIRE ...	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.....	Botanique.
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BERT.....	Physiologie.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
PROFESSEURS	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	N.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
PROFESSEUR ADJOINT	WOLF.....	Physique céleste.
	POINCARÉ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
CHARGÉS DE COURS	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
PROFESSEUR SUPPLÉANT ...	DASTRE.....	Physiologie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

MONSIEUR TROOST,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

Hommage de profonde reconnaissance.

J. MEUNIER.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LES HEXACHLORURES ET L'HEXABROMURE

DE BENZINE.

Les composés d'addition de la benzine ont joué un rôle assez important dans les théories de la Chimie organique. Cependant leur étude a été un peu délaissée et les connaissances que nous avons sur ce sujet sont encore assez restreintes. Peut-être en est-il ainsi à cause des difficultés qu'on éprouve à les préparer et à les purifier, et parce qu'ils se décomposent sans donner lieu à des dérivés substitués, toutes les fois qu'on essaye de les transformer. Malgré cela, des recherches continuées pendant plusieurs années m'ont fait connaître un certain nombre de faits nouveaux que ce Mémoire a pour but d'exposer. Cette étude a porté tant sur l'hexachlorure de benzine ordinaire que sur un isomère de celui-ci que j'ai nommé *β -hexachlorure*.

J'ai été soutenu et guidé dans cette tâche souvent difficile par les bienveillants conseils de M. Troost, et c'est pour moi un devoir, doux à remplir, de lui témoigner ici toute ma reconnaissance, en le priant d'agréer l'expression de mes humbles remerciements

M.

I

Historique. — La plupart des auteurs ont attribué à Mitscherlich la découverte de l'hexachlorure de benzine, cependant Faraday ⁽¹⁾ avait préparé et décrit le même corps plusieurs années avant lui. Mitscherlich ⁽²⁾ a été le premier à reconnaître sa décomposition par les bases; il a vu qu'en le distillant avec de l'hydrate de baryte, il se forme du chlorure de baryum, et il passe à la distillation un liquide plus dense que l'eau. Ce liquide était de la benzine trichlorée.

M. Peligot ⁽³⁾ et Laurent ⁽⁴⁾ fixèrent définitivement la composition de l'hexachlorure; mais Laurent en poursuivit l'étude d'une manière plus complète. Il imagina le procédé de décomposition par la potasse alcoolique, au moyen duquel il put isoler et étudier la benzine trichlorée qu'il désignait sous le nom de *trichlorophénise*. Il remarqua encore que cette même décomposition du chlorure de benzine en acide chlorhydrique et en benzine trichlorée a lieu sous l'influence de la chaleur seule, et il envisagea dès lors ce chlorure comme un *trichlorhydrate de trichlorophénise*.

De longues années s'écoulaient sans qu'il soit rien ajouté à l'étude de Laurent. En 1862, M. Rosenstiehl ⁽⁵⁾, dans l'espoir d'obtenir des corps voisins du glucose, cherche à saponifier cette substance, en la chauffant à 160°, avec une solution acétique d'acétate d'argent. Outre des benzines chlorées, il obtient de la sorte des corps réduisant la liqueur de Barreswil, qu'il prend pour des glucosides, mais sur la fonction desquels nous concevons quelques

⁽¹⁾ FARADAY, *Sur de nouveaux composés de carbone et d'hydrogène et sur d'autres produits obtenus pendant la décomposition de l'huile par la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXX, p. 274; 1825.) Extraits des *Philosophical Transactions*.

⁽²⁾ MITSCHERLICH, *Sur la benzine* (*ibid.*, 2^e série, t. LV, p. 44; 1833).

⁽³⁾ PELIGOT, *ibid.*, 2^e série, t. LVI, p. 66.

⁽⁴⁾ LAURENT, *ibid.*, 2^e série, t. LXVIII, p. 43; 1836.

⁽⁵⁾ ROSENSTIEHL, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 178.

doutes, depuis notre étude sur la saponification par l'eau, qu'on trouvera dans ce Mémoire.

Lesimple ⁽¹⁾ crut pouvoir supprimer l'influence des rayons lumineux dans la préparation de l'hexachlorure, en faisant arriver le courant de chlore dans la benzine bouillante. C'était une hypothèse gratuite. MM. Berthelot et Jungfleisch ⁽²⁾ ont prouvé que, même à la température de 300°, le chlore ne réagit pas sur la benzine dans l'obscurité.

Heys ⁽³⁾ a repris le procédé de Lesimple et a démontré l'inexactitude d'une assertion de Vohl ⁽⁴⁾, prétendant que l'acide nitrique donne avec l'hexachlorure un dérivé nitré. « Cette donnée n'est pas exacte, dit Heys. Non seulement l'ébullition avec l'acide nitrique, mais même l'ébullition avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique laisse l'hexachlorure inattaqué. »

Heys signale également dans son Mémoire qu'il a obtenu, en chauffant son hexachlorure à 160° avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, de jolis cristaux incolores, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid, infusibles et indécomposables à 250°. A ces caractères nous croyons reconnaître le β -hexachlorure de benzine, dont rien alors ne pouvait faire supposer la nature et la composition.

Enfin, M. Berthelot ⁽⁵⁾ ayant soumis l'hexachlorure à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique le plus con-

(1) LESIMPLE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122, et *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 161; 1866.

(2) BERTHELOT et JUNGFLISCH, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XV, p. 202.

(3) HEYS, *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 293; 1871, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 309.

(4) VOHL, *Zeitschrift*, t. II, p. 122; 1866, et *Société chimique*, t. VII, p. 425.

(5) BERTHELOT, *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 30.

centré possible a trouvé qu'il donne, à la température de 275°, de l'*hydrure d'hexyle*, comme la benzine trichlorée elle-même.

CHAPITRE I.

HEXACHLORURE DE BENZINE ISOMÈRE OU β -HEXACHLORURE DE BENZINE.

Le chlore ne réagit sur la benzine bouillante qu'à la faveur des rayons lumineux. Outre des benzines chlorées dont on ne peut empêcher complètement la production, il se forme, dans cette réaction, deux hexachlorures de benzine.

Le premier, produit principal de l'opération, est anciennement connu : nous venons d'en faire l'historique ; mais nous réservons toutefois pour une autre Partie de ce travail une nouvelle étude de ce corps.

Le second, que nous désignerons sous le nom de β -hexachlorure, ne prend naissance qu'en faible quantité. C'est pourquoi, sans doute, il a échappé jusqu'ici aux recherches des chimistes qui se sont occupés des chlorures de benzine.

Notre premier Chapitre aura pour but d'exposer comment nous sommes parvenus à l'isoler, et à démontrer, par l'étude de ses propriétés physiques et chimiques qu'il est *réellement l'isomère* de l'hexachlorure de benzine précédemment décrit.

Préparation. — La benzine qui a été employée dans ces expériences, est la benzine du goudron de houille que le commerce livre sous le nom de *benzine cristallisable*. Elle distille de 81°-82°, et ne fond qu'au-dessus de 4° quand elle a été solidifiée.

Cette benzine est maintenue à l'ébullition dans une cornue tubulée où un courant de chlore sec arrive par un tube abducteur plongeant dans le liquide. Le col de la cor-

nue est relevé et communique par un large tube recourbé à un récipient de verre que l'on prend aussi spacieux que possible. Un flacon de plusieurs litres tubulé à sa base est excellent pour cet objet. On le dispose renversé, de telle sorte que les produits gazeux, entrant par le goulot, sortent par la tubulure et sont ensuite absorbés par une liqueur alcaline.

Il y a un double avantage à cette disposition : elle présente assez de développement extérieur pour que le refroidissement par l'air suffise à condenser les vapeurs de benzine qui refluent dans la cornue, tandis que les rayons lumineux pénètrent à travers la paroi de verre, de sorte que les corps réagissants peuvent achever de se combiner. En outre, le courant gazeux est ralenti dans l'intérieur du récipient, et par suite laisse déposer les particules solides qu'il entraîne.

Aussitôt que l'air est expulsé, l'appareil fonctionne d'une manière continue sans qu'il se dégage rien à son extrémité.

Le chlore est absorbé par la benzine bouillante, et il se forme, dans le col de la cornue et dans celui du récipient, des cristaux blancs qui se redissolvent par l'afflux croissant des vapeurs.

D'autres prennent naissance dans le récipient, et il faut régler la marche du courant de chlore, et l'ébullition de la benzine, de telle sorte que leur quantité augmente jusqu'à la fin de l'opération ; car c'est là le produit le plus riche en β -hexachlorure. Quand on opère au soleil, par un temps nuageux, on est exposé à des variations considérables dans l'énergie lumineuse. Quand les nuages cachent momentanément le soleil, un excès de chlore et un excès de benzine s'accumulent alors dans le récipient et ne réagissent l'un sur l'autre qu'au moment où la lumière reparaît, mais avec un dégagement de chaleur tel qu'il suffit pour fondre la mince couche de cristaux qui s'est

formée. On pare à cet inconvénient, en couvrant le récipient d'un linge au commencement de l'opération. Lorsque la couche des cristaux est suffisamment épaisse, cela n'est plus à redouter.

Il se produit également de l'acide chlorhydrique, par suite de la formation des benzines tétra et pentachlorées qu'on trouve avec l'hexachlorure.

La température d'ébullition du liquide de la cornue s'élève constamment à mesure que la proportion des produits solides retenus en dissolution augmente. Lorsqu'elle dépasse 90° , l'appareil réclame une surveillance assidue, car il se forme à l'extrémité du tube abducteur, à l'endroit même où il plonge dans la benzine, un tampon de matière solide qui le bouche. Il faut que ce tube soit un tube en T dans lequel on peut, sans suspendre l'opération, introduire une baguette de verre pour détacher le tampon de matière solide et le faire retomber dans le liquide où il se dissout.

En prenant ces diverses précautions, il est facile de continuer la chloruration jusqu'à ce que la température se soit élevée vers 135° . On obtient ainsi le meilleur rendement. Le contenu de la cornue liquide est versé rapidement dans une capsule de porcelaine, d'où il est facile à enlever quand il s'est solidifié par refroidissement. Alors on décante ce qui est demeuré liquide; on laisse la matière sécher pendant quelque temps à l'air, on la triture et on la comprime entre des doubles de papier jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus de taches huileuses.

Ainsi préparée, elle se réduit facilement en une poudre blanche, cristalline, fondant à 157° et répandant une odeur camphrée, qui n'est pas l'odeur propre à l'hexachlorure, car elle disparaît par les purifications ultérieures.

Séparation des deux hexachlorures de benzine isomères. Traitement des produits de la cornue. — La ma-

tière retirée de la cornue et ainsi traitée peut être soumise, sous l'influence d'une douce chaleur, à la sublimation entre deux verres de montre. On obtient des cristaux en lamelles aiguës, qui constituent l'hexachlorure ordinaire; mais, quand on conduit l'opération avec précaution, on observe aussi parfois des octaèdres groupés en ligne, mais on ne réussit pas toujours à obtenir ainsi ces derniers cristaux.

On arrive à les isoler au moyen du procédé suivant, basé sur la propriété que possède le cyanure de potassium en solution alcoolique de transformer l'hexachlorure de benzine ordinaire en benzine trichlorée liquide, avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'acide cyanhydrique, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'isomère demeure inattaqué.

On mélange 3 parties de cyanure de potassium avec 4 parties d'hexachlorure brut; on pulvérise cette masse et on la place dans un ballon avec sept ou huit fois son poids d'alcool. On munit le ballon d'un réfrigérant à reflux et l'on chauffe au bain-marie. Comme de l'acide cyanhydrique se dégage alors en grande quantité, il est nécessaire de compléter l'appareil par une disposition qui permet de retenir ce gaz dans une solution alcaline, et de prévenir l'absorption quand on cesse de chauffer. On y parvient aisément en adaptant à l'extrémité du tube du réfrigérant un ballon tubulé dans la panse duquel ce tube pénètre profondément. Par son col et au moyen d'un tube, ce ballon est relié à un récipient inférieur qui contient une solution de potasse. Quand la pression augmente dans l'appareil, l'air se dégage d'abord, et l'acide cyanhydrique est absorbé par la lessive alcaline; quand elle diminue, la lessive, montant dans la panse du ballon supérieur, laisse libre l'extrémité inférieure du tube à dégagement par laquelle l'air pénètre de nouveau dans l'appareil et rétablit l'équilibre de pression.

On maintient l'ébullition pendant vingt-cinq ou trente heures, temps amplement suffisant pour décomposer l'hexachlorure ordinaire; après cela, on distille au bain-marie pour séparer l'alcool. La benzine trichlorée reste dans le ballon avec les résidus charbonneux; il est avantageux de l'entraîner à la trompe au moyen d'un courant de vapeur d'eau. De cette façon, nous avons pu l'obtenir limpide et susceptible d'être utilisée au cours de ces recherches. Après l'entraînement de la benzine trichlorée, on lave à l'eau la matière brune qui reste dans le ballon, et au sein de laquelle on distingue déjà les faces brillantes des cristaux octaédriques. Il est peut-être préférable de faire ces lavages à l'eau chaude, pour enlever non seulement le chlorure et le cyanure de potassium solubles, mais aussi des traces de benzine trichlorée.

On laisse ensuite sécher la matière complètement et on la reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique laisse déposer, en se refroidissant, de petits octaèdres, qu'on purifie par des sublimations, opérées comme il sera dit plus loin.

Traitement des produits condensés dans le récipient.

— L'expérience nous a montré que l'hexachlorure octaédrique est contenu dans ces produits en quantité suffisante pour qu'on puisse l'isoler par sublimation. Ce procédé de séparation est moins exact que le précédent et entraîne nécessairement la perte d'une certaine quantité de matière, mais il présente, en revanche, sur celui-ci plusieurs avantages qui nous l'ont fait préférer pour traiter les produits du récipient : il est plus simple, s'effectue dans des appareils peu compliqués, et dispense de l'emploi d'un réactif aussi dangereux que le cyanure de potassium.

Les produits du récipient sont à peine colorés et montrent nettement des formes cristallines. Quand on n'opère que sur quelques grammes de matière, on parvient facilement à les sublimer, en les enfermant, après les avoir

pulvérisés, entre deux verres de montre qui se recouvrent exactement et sont serrés par une bride de métal. On place cet appareil sur un bain de sable chauffé à feu doux, de façon que la température du verre inférieur ne dépasse pas 120° ou 130° . Les premiers produits qui se condensent sur le verre supérieur sont liquides; ils sont formés de benzine proprement dite, et de benzines chlorées entraînées par le courant gazeux, et mécaniquement retenues entre les cristaux que l'on sublime. On enlève ce premier verre pour lui en substituer un second identique, sur lequel se condensent des produits blancs, cristallisés en aiguilles ou en lamelles aiguës qui restent pendues au verre supérieur. Ces cristaux fondent à 157° , point de fusion de l'hexachlorure ordinaire.

Mais bientôt la sublimation change d'aspect, et il est facile alors de reconnaître des colonnes d'octaèdres réguliers, qui grossissent plus ou moins, suivant la quantité de matière enfermée dans les deux verres de montre et la régularité de l'opération. On peut obtenir des octaèdres relativement très gros, mais qui ont la plupart de leurs faces creuses. Il reste au fond du verre de montre inférieur une légère poussière brune, qui accompagne toujours les cristaux, et dont on retrouve une quantité encore appréciable après une seconde sublimation.

Bien qu'un appareil composé de deux verres de montre soit très commode par la facilité avec laquelle on peut régler l'opération et enlever les différents produits, on est obligé de se servir de fioles à fond plat, quand on veut sublimer à la fois de plus grandes quantités de matière. On les chauffe doucement au bain de sable, et l'on fait en sorte que les benzines chlorées et l'hexachlorure ordinaire, plus volatils, se condensent dans les parties supérieures et que les cristaux octaédriques restent au fond. Si l'opération est bien menée, il se forme une zone où le verre reste nu et qui sépare les deux sortes de produits.

On coupe la fiole suivant cette zone et l'on sublime dans un appareil nouveau ce que l'on a recueilli, en suivant les indications précédentes.

Dans ces opérations successives, cette substance garde sa forme octaédrique, mais les cristaux s'emboîtent de manière à composer une pile carrée dans laquelle les arêtes et les sommets latéraux de l'octaèdre, seuls visibles, forment comme autant de gradins; le cristal qui occupe la tête est seul une pyramide terminée. Souvent il a des faces incolores et fort transparentes; souvent aussi, il semble s'accroître au détriment des autres cristaux, qui sont à peine visibles, tandis que ses arêtes atteignent 6^{mm} ou 7^{mm} de longueur. Mais, dans ce dernier cas, la matière se dispose d'une manière différente; elle se ramasse en suivant les arêtes de l'octaèdre, et chacune des faces, devenues creuses, forme autant de trémies triangulaires dans lesquelles on remarque des gradins intérieurs. Les sommets sont également supprimés et remplacés par une face plane, qui est celle du cube.

On obtient aussi parfois des tétraèdres et même des cristaux qui portent une face hexagonale, appartenant au dodécaèdre rhomboïdal.

Quand on sublime une petite quantité de matière dans un espace relativement grand, on observe un groupement de cristaux encore plus complexe, mais aussi régulier que ceux qui viennent d'être décrits. Il se forme une colonne principale d'abord; puis de celle-ci partent, dans deux directions rectangulaires entre elles et avec la première, des colonnes latérales qui se trouvent ainsi disposées suivant les plans de symétrie du cube.

Ces cristaux sont très fragiles.

Composition de cette substance. — C'est un composé chloré, car il brûle en donnant à la flamme une coloration verte en présence de l'oxyde de cuivre.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène ne présente

rien de particulier, mais celui du chlore effectué au moyen de la chaux est une opération plus délicate, qu'il faut conduire avec ménagement. Une trop brusque élévation de température décompose partiellement la matière, et il distille alors un liquide qui manifeste, lui aussi, la réaction du chlore; une partie de cet élément échappe ainsi facilement à l'action de la chaux. Ce liquide est de la benzine trichlorée, comme la suite de cet exposé le montrera. En opérant avec précaution, on arrive cependant à décomposer toute la matière.

Voici les résultats obtenus :

	En centièmes.			
	I.	II.	III.	IV.
C.....	24,00	24,72	»	»
H.....	2,55	2,55	»	»
Cl.....	»	»	72,76	73,31

La formule de l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$ exige :

	En centièmes.	
C.....	72	24,74
H.....	6	2,06
Cl.....	213	73,19

En rapprochant ces chiffres théoriques de ceux obtenus par l'expérience, on reconnaît que ce nouveau corps a la même composition centésimale que l'hexachlorure. De fait, la combustion de l'hexachlorure, sublimé en lamelles fondant exactement à 157° , a fourni les résultats suivants :

	En centièmes.
C.....	24,46
H.....	2,25
Cl.....	»

Ces deux corps doivent donc être considérés comme des isomères. On pouvait supposer que le nouveau chlo-

rure est polymère du premier; mais les faits qui suivent permettent d'écarter complètement cette dernière hypothèse: ils établissent l'isomérisie d'une façon certaine.

Cette isomérisie est surtout caractérisée par la différence de propriétés physiques des deux composés.

L'hexachlorure ordinaire fond à 157° (M. Berthelot); il bout, d'après certains auteurs, à 288° . En réalité, ce point d'ébullition ne peut être déterminé avec exactitude, car le corps se décompose en bouillant. Au cours des recherches sur sa densité de vapeur, nous avons trouvé que, sous une pression de $3^{\text{cm}}, 45$ ou $3^{\text{cm}}, 51$ de mercure, il bout à 218° , température d'ébullition de la naphthaline sublimée.

Pour le nouveau chlorure, les températures de fusion et de volatilisation semblent confondues. En effet, vers 310° , il fond et, aussitôt qu'il est liquide, disparaît brusquement. L'acide isophtalique présente, on le sait, un phénomène tout semblable.

La détermination de la densité de ce corps, à l'état solide, au moyen de la méthode du flacon, offre une certaine difficulté qui tient à ce que les cristaux ne sont pas mouillés par l'eau et flottent en partie à la surface de ce liquide, bien que leur densité soit très notablement supérieure. On ne parvient pas à immerger complètement la matière, même en expulsant l'air par un long séjour dans le vide ou par l'ébullition. Il y a donc une grande incertitude sur la valeur de la densité trouvée par cette méthode.

On arrive plus facilement à un bon résultat, en plongeant quelques cristaux choisis, dans une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, solution dont on peut graduer à volonté la densité. Quand tous les fragments demeurent à la fois en suspension dans la liqueur, on peut admettre que solide et liqueur ont même densité; il suffit alors de prendre la densité de cette dernière.

Cette méthode a donné pour la densité du β -hexachlorure 1,89 à 19°.

Ce corps est soluble dans la benzine surtout à l'ébullition, mais ce dissolvant ne l'abandonne pas en cristaux bien formés. Il est également soluble dans l'alcool chaud qui le laisse déposer par refroidissement en petits octaèdres isolés et bien réguliers, dont quelques-uns portent des faces creuses.

Les dissolvants ne débarrassent pas cette substance d'une impureté qui lui donne une teinte jaune, et qu'on retrouve à la fin de la sublimation sous forme de cendres très légères. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons adopté de préférence ce dernier mode de purification.

D'ailleurs, on obtient de la sorte des cristaux transparents et qui réfléchissent la lumière avec un éclat comparable à celui du diamant. On a déjà décrit plus haut les groupements remarquables qu'ils affectent; ces groupements, qu'on observe aussi avec les cristaux d'alun, montrent qu'ils appartiennent au système régulier.

L'angle de leur dièdre est en effet celui de l'octaèdre régulier. Examinés au microscope polarisant, ils ne présentent pas de teintes colorées et n'éteignent les rayons polarisés dans aucune direction.

Mémoire de M. Schüppaus ⁽¹⁾. — Les résultats que nous venons d'énoncer ont été confirmés en partie par M. Schüppaus, dans le *Bulletin de la Société chimique allemande*. Ce chimiste expose dans son Mémoire que M. Hübner, professeur à l'Université de Göttingue, ayant remarqué dans l'hexachlorure préparé par l'action du chlore sur la benzine bouillante des petits octaèdres réguliers, mélangés aux cristaux prismatiques, lui confia le

(¹) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVII, p. 2256 (septembre 1884).

soin d'étudier cette nouvelle substance. M. Schüppaus effectua le triage au moyen de la loupe et de la pince, et isola de la sorte un composé chloré qui ne fond pas à 290° dans un bain de diphénylméthane. Il n'a pu obtenir des cristaux blancs que par de nombreuses cristallisations dans l'alcool et dans la benzine.

Renonçant sans doute à un mode de préparation aussi laborieux, il a repris la série des opérations que nous avons effectuées nous-même, telle qu'il pouvait la connaître d'après ce que nous en avons publié aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽¹⁾. Il a retrouvé ainsi ses *cristaux octaédriques* auxquels il attribue la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$, en les considérant comme *un produit d'addition du diphényle*. « Il y a, dit-il, en faveur de cette opinion, ces deux faits, que le corps nouveau se rencontre surtout parmi les produits condensés, et que son point de fusion est très élevé. » Les résultats de ses analyses également s'accroissent bien de cette formule; il a trouvé :

	I.	II.	Calculé pour la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$.
Cl	73,40	73,51	73,45
C	24,91	»	24,83
H	2,20	»	1,72

Mais nous ferons remarquer que les centièmes calculés pour la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$ ou pour la formule $C^6H^6Cl^6$ sont si voisins les uns des autres, que les résultats de l'analyse élémentaire ne peuvent pas être assez précis pour permettre de choisir entre ces deux formules.

En outre, la réflexion de M. Schüppaus à propos du point de fusion n'est pas juste. Il n'existe de progression

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII p. 436 (février 1884).

régulière et ascendante que pour les *températures d'ébullition* des termes d'une série organique homologue, et il n'est pas rare de rencontrer, dans la série aromatique en particulier, des isomères qui fondent à plus de 100° et même 150° d'intervalle.

Le seul point sur lequel cet auteur pense nous trouver en défaut en s'appuyant sur des faits positifs a trait aux propriétés optiques de la substance. Il en avait confié l'étude cristallographique à M. Sœffing, qui l'a publiée d'une manière complète dans sa Thèse inaugurale. Nous ne savons pas au juste ce que contient ce document, mais, d'après ce que M. Schüppaus en rapporte, nous croyons qu'on insiste principalement sur l'analogie de ces cristaux avec ceux d'alun. Comme ces derniers, ils jouiraient de la propriété d'être *biréfringents*.

Bien que nous ayons constaté qu'ils sont *sans action sur la lumière polarisée*, nous ne doutons pas que la matière examinée par ces savants ne se soit montrée *active* au microscope polarisant. Cela doit tenir sans doute à des traces d'impuretés. En prolongeant l'action du chlore sur la benzine en présence d'un soleil ardent, M. Schüppaus s'est placé dans des conditions très favorables pour obtenir de la benzine perchlorée. Celle-ci est biréfringente et contient une plus forte proportion de chlore que l'hexachlorure. Sa présence dans la matière en question suffirait donc pour expliquer simplement la biréfringence et le léger excès de chlore obtenu par M. Schüppaus dans ses dosages, en supposant que, dans ceux-ci, il n'ait pas commis la moindre erreur.

En face de ses assertions, nous avons de nouveau examiné la substance que nous avons en main, avec un bon microscope polarisant, et nous avons reconnu la justesse de nos observations: le β -hexachlorure ne modifie en aucune façon les rayons lumineux, tandis que l' α -hexachlorure donne les teintes colorées les plus vives. Pour nous, ce

caractère est le *caractère distinctif du β -hexachlorure pur*, car des traces de benzine perchlorée ou d'hexachlorure ordinaire n'altéreraient en rien ses autres propriétés.

Il nous reste à répondre à l'objection principale qui concerne la formule du composé nouveau. La formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$ n'est pas la seule possible : on peut se demander, avec autant de raison, si ce corps n'est pas un polymère de l'hexachlorure, ou s'il n'a pas une molécule plus simple que celui-ci. De pareilles hypothèses tombent d'elles-mêmes en présence des faits positifs que nous allons présenter.

Décomposition du β -hexachlorure en benzine trichlorée et en acide chlorhydrique. — On sait et c'est là la propriété caractéristique des produits d'addition de la benzine, que ceux-ci se décomposent en benzine chlorée et en acide chlorhydrique, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence de la potasse alcoolique bouillante. Dans ces conditions, l'hexachlorure de benzine ordinaire donne la benzine trichlorée que M. Jungfleisch ⁽¹⁾ a identifiée avec celle qu'on prépare par l'action du chlore sur la benzine, à l'abri de la lumière, mais en présence de l'iode.

Le nouveau chlorure est aussi un produit d'addition de la benzine, car il donne en se décomposant une benzine chlorée. En le volatilisant plusieurs fois dans un tube clos, on observe que la matière solide se transforme peu à peu en un liquide. Lorsque la transformation paraît achevée, on ouvre le tube sous l'eau qui fait ascension à son intérieur et devient acide. Elle précipite par le nitrate d'argent, et le liquide organique donne une flamme verte, quand on l'essaye à la perle d'oxyde de cuivre. Il y a donc eu production d'acide chlorhydrique et d'un composé chloré.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XV, p. 270; 1868.

La potasse alcoolique décompose aussi ce corps, quoique d'une manière plus difficile et plus lente que l'hexachlorure ordinaire. On le chauffe dans un ballon et au bain-marie avec de la potasse alcoolique, en ayant soin de faire refluer les vapeurs d'alcool. On voit apparaître peu à peu un précipité de chlorure de potassium qui augmente pendant trois ou quatre heures. Dans le liquide refroidi, on fait passer un courant d'acide carbonique pour neutraliser l'excès de potasse et le précipiter à l'état de carbonate. Quand l'alcalinité de la liqueur a disparu, on chasse l'alcool au bain-marie, puis on verse de l'eau dans le ballon, et l'on distille alors à feu nu pour entraîner la benzine chlorée par la vapeur d'eau. Elle se rassemble dans le récipient sous la couche d'eau distillée, sans faire émulsion, comme cela arrive quand on ne prend pas les précautions précédentes. L'eau est enlevée par décantation, et l'on en absorbe les dernières traces avec du papier à filtrer d'abord, puis par un séjour suffisamment prolongé sous une cloche à vide contenant de l'acide sulfurique.

L'analyse de ce liquide ainsi purifié a donné les résultats suivants :

En centièmes.			
		Expérience.	Théorie pour $C_6H_3Cl_3$.
C.....	39,85		39,67
H.....	2,65		1,65
Cl.....	»		58,67

Le dosage du carbone montre donc que c'est une *benzine trichlorée*, et cela est confirmé par l'étude de ses propriétés. Elle est liquide à la température ordinaire; pour la solidifier, il faut la plonger dans un mélange de glace et de sel marin; à 16° au-dessous de 0° , elle se prend en une masse parfaitement blanche, sans qu'aucune partie demeure liquide. Si on la retire alors du mélange réfrigérant, et si on laisse sa température s'élever au-dessus

de 0°, la masse se ramollit et éprouve un phénomène qu'on observe aussi avec la benzine cristallisable; une portion se liquéfie, et laisse apparaître des cristaux en forme d'aiguilles ou de prismes allongés, qui semblent être clinorhombiques. Ces prismes fondent à 17°; ils sont donc restés en surfusion pendant un intervalle de 30° environ.

Cette substance est facilement attaquée par l'acide nitrique fumant et se transforme intégralement, par une courte ébullition, en un dérivé nitré qui cristallise dans l'alcool en aiguilles légèrement jaunâtres et fondant à 57°. Tous ces faits ont été observés avec la benzine trichlorée préparée par l'action du chlore en présence de l'iode.

La benzine trichlorée, provenant de la décomposition de l'hexachlorure ordinaire, présente ces mêmes caractères, mais elle est moins pure que la précédente. En effet, en la plaçant à côté de celle-ci dans le mélange réfrigérant et dans des tubes de même diamètre, on constate qu'elle se solidifie en même temps et se liquéfie de la même façon, mais qu'au-dessus de 12° ou 13° elle est entièrement fondue, tandis que l'autre demeure cristallisée en partie jusqu'à 17°. Elle donne un dérivé nitré fusible à 57°, mais il est plus long et plus difficile de la transformer complètement en ce dérivé, même à l'ébullition. M. Jungfleisch, qui a observé de semblables faits entre la benzine trichlorée préparée directement et celle de l'hexachlorure, ne les a pas attribués à une différence de composition, mais à la présence d'impuretés dans cette dernière.

Ainsi, le β -hexachlorure de benzine se décompose, sous l'influence de la potasse alcoolique, en benzine trichlorée ordinaire. Il est superflu d'ajouter qu'on ne pourrait obtenir un tel produit avec un dérivé du diphenyle.

Détermination de la densité de vapeur des hexachlorures de benzine sous pression réduite et variable. — Un dernier point, et le plus délicat de tous, sous le rap-

port expérimental, reste à éclaircir : le chlorure cubique ayant la même composition centésimale que le chlorure clinorhombique est-il un isomère ou un polymère de celui-ci susceptible de se dépolymériser sous l'influence de la chaleur ou des réactifs alcalins ? La détermination de la densité de vapeur pouvait seule fournir une réponse catégorique à cette question.

La première difficulté résidait dans le choix de la méthode à employer. Celle de Dumas, qui est toujours préférable par sa grande précision, n'est pas applicable aux corps qui se décomposent lorsqu'ils bouillent. On peut, il est vrai, opérer sous des pressions réduites, et diminuer ainsi ou même supprimer les risques de décomposition en abaissant considérablement la température d'ébullition. Néanmoins, ce moyen est insuffisant pour les composés d'addition de la benzine, car l'ébullition prolongée qu'il faut maintenir décompose une grande partie de la matière. La partie effilée du col du ballon se bouche, et l'on a dans celui-ci une pression assez considérable d'acide chlorhydrique.

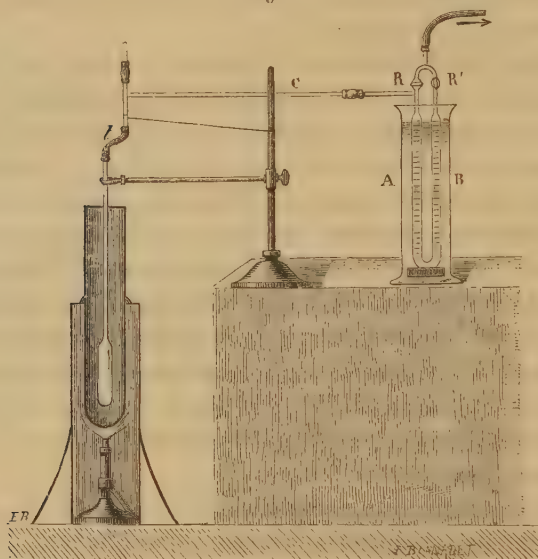
En opérant par la méthode de V. Meyer, sous la pression ordinaire, on éprouve le même inconvénient : l'hexachlorure se décompose et 2 volumes de ce corps donnent 2 volumes de benzine trichlorée et 6 volumes d'acide chlorhydrique, en sorte que la densité observée est quatre fois trop faible.

Cependant la méthode par déplacement gazeux présente l'avantage d'une grande rapidité d'exécution et, appliquée sous des pressions très réduites, permet d'éviter la décomposition.

Nous avons imaginé, dans ce dessein, un appareil entièrement clos, avec lequel on peut opérer sous une pression quelconque, en modifiant pour cela l'appareil que M. Crafts a décrit au *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 501, 550. Il se compose de deux parties prin-

cipales. L'une est le réservoir à longue tige T, de V. Meyer, chauffé, suivant les cas, dans un manchon de verre ou dans un manchon de fer, l'autre un tube en U gradué, destiné à mesurer le volume gazeux déplacé et la pression

Fig. 1.



Appareil pour déterminer les densités de vapeur sous des pressions réduites et variables ⁽¹⁾.

qu'il supporte. Ces deux parties sont reliées entre elles par un long tube capillaire.

Ce tube capillaire C n'est pas soudé directement sur la tige du réservoir, mais sur un tronçon de celle-ci qui lui est réuni par un tube de caoutchouc épais, en sorte que, au moyen d'une légère pression sur ce tronçon, on peut lui

(¹) M. Riban a fait construire cet appareil et m'a donné à ce sujet de précieuses indications. Je profite, du reste, de cette occasion pour le remercier de ses bons offices à mon égard, pendant le cours de ce long travail.

faire faire sur le reste de la tige un ressaut, dans lequel se loge au commencement de l'opération le petit tube contenant la matière pesée. Quand on supprime la pression, le tronçon revient dans l'axe de la tige, et la voie est ainsi ouverte au petit tube qui tombe au fond du réservoir.

Le tube en U est plongé dans une grande éprouvette pleine d'eau, pour maintenir constante la température du gaz déplacé. Ses deux branches A et B, munies chacune d'un robinet (R et R'), peuvent communiquer par leur partie supérieure entre elles et avec une cloche pneumatique très spacieuse, destinée à réduire et à régulariser la pression. Au-dessous du robinet R de la branche A est soudée l'extrémité du tube capillaire C, horizontal et long d'environ 0^m,45. Les deux branches A et B ont environ 0^m,46 de hauteur; elles sont divisées en millimètres; les zéros de la graduation se trouvant au milieu de leur partie utile, les divisions sont numérotées en dessus et en dessous. Elles contiennent de l'acide sulfurique dont les niveaux doivent affleurer autant que possible en regard des zéros. Cet acide a été choisi comme liquide manométrique à cause de sa densité faible, si on la compare à celle du mercure, et parce qu'il n'a pas de tension de vapeur sensible à la température ordinaire.

On fait reposer le tube en U au fond de l'éprouvette, sur un large bouchon de liège, et on le maintient à sa partie supérieure au moyen d'une pièce en clinquant rigide découpé, et à laquelle on donne assez de jeu pour qu'elle puisse tourner librement dans le sens horizontal et basculer dans le sens vertical. On réunit avec beaucoup de soin toutes les jointures au moyen de tubes en caoutchouc à paroi épaisse. On introduit le petit tube, contenant la matière pesée et fondue, l'ouverture en bas, dans la saillie que font entre eux les deux tronçons de la tige du réservoir, et l'on ferme l'extrémité ouverte.

L'appareil ainsi disposé, on chauffe le manchon de fer,

de manière à faire bouillir la substance qu'il contient et qui doit assurer la constance de la température qu'on veut atteindre.

Voici maintenant le mécanisme de l'opération. Quand cette substance est en ébullition, les deux robinets R et R' restant ouverts, on établit la communication entre le tube en U mesureur et la cloche pneumatique, où la pression n'est que de 10^{mm} à 15^{mm} . Il faut tourner le robinet de cette cloche lentement, en ayant les yeux fixés sur les niveaux de l'acide sulfurique qui varient inégalement, car la branche B se met beaucoup plus vite en équilibre de pression que la branche A, par laquelle s'écoule tout l'air de l'appareil, et un brusque changement de pression projette l'acide sulfurique dans un sens ou dans l'autre.

Le vide ainsi rapidement fait, on note les indications du manomètre; puis, pour éprouver si la température ne varie plus, on ferme le robinet R, de telle sorte que le réservoir et la première branche du mesureur ne communiquent plus avec la cloche : l'égalité des niveaux de l'acide sulfurique dans les deux branches doit se maintenir. Quand il en est ainsi, ou lorsque les variations sont presque insensibles, on note les niveaux dans les deux branches et, faisant disparaître la saillie où la matière est retenue, on la laisse tomber dans le réservoir. Après une demi-minute d'attente, l'acide sulfurique baisse brusquement dans la branche A et monte dans la branche B, puis il se fait un temps d'arrêt, facile à saisir, durant lequel la différence de niveaux est maxima; on note alors les niveaux, ainsi que la température de l'eau de l'éprouvette, et l'on a ainsi tous les éléments du calcul.

En effet, la différence du premier et du second niveau dans la branche A fait connaître le volume gazeux déplacé v' ; ce volume est à la pression h' , somme de la pression h de la cloche à vide et de la pression occasionnée par la

différence des niveaux de l'acide sulfurique dans les deux branches, laquelle est $h' - h$.

Écrivons que la densité de vapeur est le rapport du poids P de la substance au poids du volume d'air déplacé ν :

$$(I) \quad D = \frac{P}{1,293 \times \frac{\nu}{1 + \alpha t} \frac{h}{760}} = \frac{P \times 760(1 + \alpha t)}{1,293 \times \nu h}.$$

Le volume d'air mesuré n'est pas ν , mais ν' ; car il a été mesuré à la pression h' supérieure à la pression initiale h . On le ramène à celle-ci au moyen du calcul suivant.

Soit V le volume de l'appareil jusqu'au niveau initial de l'acide sulfurique dans la branche A ; le dégagement gazeux s'étant effectué, on a ⁽¹⁾

$$(V + \nu)h = (V + \nu')h',$$

d'où

$$(II) \quad \nu h = V(h' - h) + \nu' h'.$$

Telle est l'expression dont on portera la valeur dans la formule (I).

(1) Cette équation n'est rigoureusement exacte qu'au cas où toutes les parties de la masse gazeuse seront ramenées à la même température.

Partageons le volume $V + \nu$ en parties ayant dans toute leur étendue une température uniforme et divisons par le binôme de dilatation.

La somme des quotients pourra s'exprimer par $\frac{V + \nu}{k}$, k étant une constante, car le régime de température est établi au moment de l'opération.

Les mêmes considérations permettent d'écrire $\frac{V + \nu'}{k'}$.

On a

$$\frac{V + \nu}{k} h = \frac{V + \nu'}{k'} h'.$$

Mais, comme le régime de température n'est pas sensiblement troublé par le déplacement gazeux, que chaque partie garde sa température, ν et ν' , et h et h' étant du reste très voisins, on a

$$k = k'$$

à un degré d'approximation suffisant, justifié, comme on le verra, par l'expérience.

Voici quelques remarques sur ces formules.

Le coefficient relatif à la tension de la vapeur d'eau qui figure dans la formule de l'appareil de Meyer disparaît ici par suite du choix de l'acide sulfurique comme liquide manométrique. Ce même choix permet d'évaluer la pression $h' - h$ avec une exactitude relativement très grande.

A mesure qu'on réduit la pression, h' diminue en valeur absolue et le terme $v'h'$ s'efface de plus en plus, tandis que $V(h' - h)$ a toujours à peu près la même valeur, quand on choisit des poids convenables de substance. Cette méthode garde donc sa sensibilité aux plus faibles pressions.

Avant de se servir d'un appareil, il est nécessaire de déterminer ses deux constantes, à savoir la capacité des divisions du mesureur et le volume V qui comprend le réservoir, sa tige, le tube de raccord et la branche A jusqu'au zéro de la graduation.

La capacité des divisions est donnée par un simple jaugage au mercure. On pourrait aussi évaluer V par ce moyen, mais, une fois la capacité des divisions connues, cela n'est pas nécessaire.

On ferme l'appareil comme pour prendre une densité de vapeur, on verse du mercure dans le mesureur, dont les deux branches restent ouvertes à l'air libre pour que l'égalité de niveau s'établisse. On lit au moyen d'un viseur les divisions en face desquelles affleurent les ménisques. Soit V le volume de l'appareil jusqu'au niveau du mercure dans la branche A; on ferme le robinet R: il est alors possible d'élever la pression dans l'enceinte V ; on verse pour cela du mercure dans la branche B, qui est restée ouverte. Le niveau s'élève, mais inégalement dans les deux branches: l'élévation dans la branche A mesure le volume v dont V a été comprimé et la différence des niveaux marque l'augmentation de pression.

Donc

$$VH = (V - v)(H - h),$$

H étant la pression atmosphérique et h la différence des niveaux, d'où

$$V = v \frac{H + h}{h}.$$

On peut continuer à ajouter du mercure et à faire les lectures de façon à calculer plusieurs valeurs de V qui toutes doivent être assez concordantes entre elles, et dont on prend la moyenne.

Pour notre appareil, qui avait été construit avec soin par M. Alvergnyat, huit déterminations, concordantes à moins d'un centième de centimètre cube, ont donné pour la capacité de dix divisions ($0^m, 01$ de longueur) : $1^{\text{cc}}, 09$.

Ce nombre adopté, nous avons fait un assez grand nombre de déterminations du volume total V , en partant de niveaux différents; nous les avons toutes rapportées au zéro de la branche A.

Moyenne de 6 de ces déterminations.....	100 ^{cc} , 56
» de 11 »	100 ^{cc} , 87

Elles ont été faites, il est vrai, avec l'appareil froid, tandis que, dans la formule (II), V représente le volume de l'appareil chauffé; le jaugeage aurait pu être fait avec cette condition, mais, à tout prendre, c'était là une précaution inutile, car, en supposant le réservoir porté à 300° , sa dilatation n'aurait pas excédé un demi-centimètre cube, ce qui correspond à une erreur dans les calculs plus faible que la limite de précision de la méthode.

Avant d'être employée à des épreuves définitives, celle-ci a dû subir un contrôle. C'est dans ce dessein qu'on a pris la densité de vapeur du diphényle et du dibenzyle, corps stables, dont le poids moléculaire assez élevé se rapproche suffisamment de celui des hexachlorures de benzine. Ces opérations ont été faites à la température d'ébullition de la naphthaline sublimée qui, d'après M. Crafts, demeure bien constante à 218° .

Voici les résultats :

	Ébullition.	Densité	
		théorique.	expérimentale.
Diphényle.....	240°	6,1	6,01
Dibenzyle.....	285	6,30	6,69

La densité de vapeur de l'hexachlorure de benzine ordinaire a été prise également à la température d'ébullition de la naphthaline, mais celle-ci s'est trouvée insuffisante pour le β -hexachlorure qui, dans cette circonstance, ne donne pas de dégagement gazeux. Nous avons dû recourir à la température d'ébullition du benzoate d'amylo, fixée à 261°, d'après les déterminations de M. Troost ⁽¹⁾, et qui demeure bien constante.

Voici, dans leur détail, les données expérimentales et les calculs de deux opérations.

Formules :

$$(I) \quad D = \frac{P \times 76(1 + \alpha t)}{1,293 \times v h},$$

$$(II) \quad v h = V(h' - h) + v' h'.$$

PREMIÈRE OPÉRATION. — *Densité de vapeur de l' α -hexachlorure de benzine fondant à 157°.*

Données expérimentales : poids de la substance

$$P = 0,021^{\text{gr}}.$$

Lecture du mesureur ⁽²⁾.

	Branche A.	Branche B.
	^{mm}	^{mm}
Positions initiales.....	— 37	— 37
» finales.....	— 78	+ 4
$V = 104^{\text{cc}}, 9\frac{1}{2}$, $h = 16^{\text{mm}}$ (en mercure), $t = 16^{\circ}$.		

⁽¹⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 353; 1879.

⁽²⁾ Les chiffres de la graduation lus au-dessus des zéros sont indiqués comme positifs, ceux lus au-dessous comme négatifs.

Calculs : $h' - h = 11^{\text{mm}}, 12$ (en mercure); $h' = 27^{\text{mm}}, 12$.

$$\begin{array}{r} V(h' - h) = 116,76^{\text{cc}} \\ v' h' = 12,12 \\ \hline v h = 128,88 \end{array}$$

d'où

$$D = 10,139. \quad \text{Densité théorique} = 10,03.$$

DEUXIÈME OPÉRATION. — *Densité de vapeur du β -hexachlorure fondant et se volatilissant vers 310° .*

Poids de la substance, $P = 0,0205^{\text{gr}}$;

$$t = 18^\circ, \quad V = 105^{\text{cc}}, 24;$$

$$\begin{array}{r} h = 22,5^{\text{mm}} \text{ en mercure} \\ h' - h = 11,53 \quad \text{»} \\ \hline h' = 34,03 \quad \text{»} \end{array}$$

$$v h = V(h' - h) + v' h' = 121^{\text{cc}}, 39 + 15^{\text{cc}}, 76 = 137^{\text{cc}}, 15.$$

$$D = 9,36.$$

Autre opération faite avec $0,0177^{\text{gr}}$ de la même substance :

$$D = 9,207.$$

Il se dégage un peu d'acide chlorhydrique dans ces opérations, ce qui explique pourquoi les valeurs trouvées sont inférieures à la valeur théorique, 10,03. La décomposition est très faible; s'il en était autrement, les valeurs trouvées ne seraient pas aussi concordantes entre elles et l'on ne reverrait pas la matière sublimée dans la tige du réservoir sous forme de cristaux octaédriques parfaitement blancs, mais alors sous forme de benzine trichlorée liquide. La critique de M. Schüppaus n'est donc pas justifiée, quand il semble croire que nous avons pu commettre, dans ce genre de détermination, une erreur du simple au double (9,4 au lieu de 20,06). On aurait pu également nous reprocher d'employer des poids de matière trop faibles;

nous ferons remarquer à ce sujet qu'avec les balances en usage dans les laboratoires on peut facilement déterminer les poids de telles quantités de matière à moins d'un quart de milligramme, c'est-à-dire à moins d'un centième de leur valeur : ce degré de précision est suffisant pour l'opération dont il s'agit.

Les résultats ci-dessus permettent de trancher la question posée précédemment, à savoir, si le chlorure de benzine que nous avons découvert et qui se présente en cristaux appartenant au système cubique est un isomère ou un polymère de celui anciennement connu; c'est réellement un isomère et, par là, est justifié le nom de β -hexachlorure de benzine que nous lui avons donné.

Détermination des tensions maxima. — La méthode précédente est encore susceptible de donner les tensions de vapeur maxima des corps aux températures fixes où l'on opère.

En effet, quand on introduit dans l'appareil une trop forte quantité de matière, le dégagement gazeux s'effectue, mais il s'arrête avant que la volatilisation soit complète, et les niveaux de l'acide sulfurique se fixent. On a donc la tension maxima correspondant à la température du réservoir.

L'appareil donne la mesure de cette tension, qui est égale à h' .

Deux déterminations faites avec des poids différents, mais trop considérables, d' α -hexachlorure, ont donné à la température d'ébullition de la naphthaline les chiffres que nous avons déjà relatés (*voir* à la page 12) :

	h' .
La première, faite sur 49 ^{mgr} de matière, a donné.	35,1 (mercure)
La seconde, faite sur 33 ^{mgr} , 4	» 34,5 (»)

Les pressions ainsi mesurées ne diffèrent que d'un demi-millimètre de mercure; on ne peut exiger une plus

grande précision d'un appareil où la tension de la cloche est donnée par un manomètre ordinaire.

Plusieurs déterminations de ce genre, à des températures différentes, mais bien fixées, permettraient de construire la courbe des tensions maxima propres à une substance et, par suite, d'en déterminer théoriquement la température d'ébullition.

Remarque. — Le cas d'isomérisie que nous venons de faire connaître n'est pas unique parmi les *produits d'addition* appartenant à la série aromatique. Laurent ⁽¹⁾ a décrit plusieurs variétés isomériques de chlorures et de chlorobromures de naphthaline.

L' α et le β -tétrachlorure de naphthaline, en particulier, ont entre eux des différences nettement caractéristiques.

Quand on considère attentivement ces faits, on ne peut s'empêcher de croire que le phénomène d'isomérisie n'est pas spécial aux dérivés substitués de la série aromatique, mais qu'il est aussi commun aux produits d'addition de cette même série.

CHAPITRE II.

ÉTUDE SUR L'HEXACHLORURÉ DE BENZINE ORDINAIRE.

Quand on fait réagir le chlore sur la benzine du commerce, dite *cristallisable*, dans les conditions que nous avons exposées au commencement du Chapitre précédent, on obtient de l'hexachlorure mélangé de diverses impuretés liquides et solides.

Parmi les impuretés liquides, se trouvent la benzine monochlorée et la benzine trichlorée; il est facile de les séparer par expression. Il existe également des traces de chlorophénol donnant au produit une odeur pénétrante particulière qui, sans être très forte, s'attache au

(1) Voir au *Traité de Chimie organique*, de Gerhardt, t. III, p. 417.

corps et aux vêtements avec une ténacité très grande. Elle dénote dans la benzine la présence de faibles quantités de phénol que tout autre moyen serait insuffisant à manifester. On réussit à débarrasser définitivement par la sublimation l'hexachlorure de ces impuretés.

Il est plus difficile d'en séparer les benzines tétrachlorée et pentachlorée, toutes deux solides à la température ordinaire. Quand l'action solaire a été un peu vive et le courant de chlore abondant, elles se trouvent en quantité notable dans le produit de la réaction. On le reconnaît aisément dans la sublimation : les faces des cristaux d'hexachlorure, nettes et brillantes par elles-mêmes, se recouvrent, au cours de cette opération, de petits mamelons formés d'une matière plastique à demi fondue. Si l'on en détache une certaine quantité pour en prendre le point de fusion, on constate qu'il est variable, mais qu'il ne dépasse jamais 125° ; or le point de fusion de la benzine tétrachlorée est situé à 137° , celui de la pentachlorée à 74° ; on peut donc dire que cette matière est un mélange de ces deux composés, assertion confirmée tant par l'analyse directe que par les propriétés de ce mélange.

Il est facile d'obtenir les benzines chlorées à l'état de pureté, car, grâce à leur stabilité, on peut les distiller; mais il n'en est pas ainsi quand il s'agit d'isoler l'hexachlorure, qui se dissout dans les mêmes dissolvants que ses congénères, et qui se détruit dans la distillation. La sublimation est une excellente méthode pour éliminer des traces de benzines chlorées; elle n'est plus pratique sitôt que leur proportion augmente. Elle suivra donc toujours, pour les compléter, les procédés plus expéditifs qui vont être décrits.

Ils sont au nombre de trois et reposent soit sur la distillation préalable des benzines chlorées, soit sur la transformation de celles-ci en sulfoconjugués ou en dérivés nitrés.

PREMIÈRE MÉTHODE. — *Distillation préalable des benzines chlorées.* — Ces composés, possédant la tension la plus considérable dans le mélange, distillent les premiers, mais à une température où l'hexachlorure commence déjà à se décomposer; il est donc nécessaire, si l'on ne veut pas perdre la majeure partie du produit, de pratiquer cette opération le plus rapidement possible. Pour cela, on place la matière solide dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et l'on chauffe celle-ci dans une marmite en fonte, où elle repose sur une couche de sable. On fond ainsi son contenu, et l'on élève la température, en ayant soin de remplir la marmite avec du sable déjà chauffé à 250° environ, de manière à empêcher la matière de se condenser dans les parties supérieures de la cornue, qui, par suite de la faible capacité calorifique des composés organiques, demeurent trop froides. Sans cette précaution, rien n'arrive au récipient, et les vapeurs refluent dans la cornue en se décomposant.

On distille ainsi jusqu'à ce que le thermomètre marque 260°; puis on arrête brusquement l'opération en retirant la cornue du sable chaud qui la recouvre. Il a passé dans le récipient de la benzine trichlorée liquide et de la benzine tétrachlorée, partie dissoute dans le liquide, partie cristallisée en aiguilles blanches. Le contenu de la cornue a noirci; on le verse dans une capsule lorsqu'il est encore liquide. Il se prend en masse par le refroidissement; on peut alors le dissoudre dans la benzine et filtrer la dissolution chaude, après y avoir ajouté du noir animal. L'hexachlorure cristallise, tandis que la majeure partie de la benzine trichlorée, qui provient de sa décomposition et qui n'a pas passé dans le récipient, reste en dissolution. On fait recristalliser plusieurs fois, et l'on achève la purification par une sublimation, qui donne de beaux cristaux transparents n'ayant plus leurs faces ternies par des dépôts de matière étrangère.

Le principal inconvénient de cette méthode est de détruire une grande quantité de la substance qu'on veut isoler; en revanche, c'est la plus prompte.

DEUXIÈME MÉTHODE. — *Transformation des benzines chlorées en dérivés sulfoconjugués.* — L'acide sulfurique n'attaque pas notablement l'hexachlorure à une température inférieure à 170° , tandis qu'il dissout les benzines chlorées, en les transformant en sulfoconjugués faciles à séparer par décantation et par lavage. Il dissout, en outre, une matière qui colore en jaune l'hexachlorure et la benzine trichlorée, et l'on obtient ainsi un solide bien blanc et un liquide incolore. Quand on maintient longtemps une température élevée, on observe le dégagement de petites bulles d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

TROISIÈME MÉTHODE. — *Transformation des benzines chlorées en dérivés nitrés.* — L'hexachlorure résiste à l'action de l'acide nitrique fumant, tandis que les benzines chlorées sont attaquées à chaud par ce même acide. A la température de 100° , il se manifeste un dégagement gazeux; toutefois, l'attaque est lente et peut être activée par l'addition d'acide sulfurique. Le dérivé nitré qui prend naissance, fondant à 90° , reste liquide à mesure qu'il se forme, car la température peut s'élever jusqu'à 123° , point d'ébullition de l'acide nitrique fumant; il reste même surfondu bien au-dessous de son point de fusion. L'hexachlorure, dans les mêmes circonstances, demeure solide; il est donc facile de décanter le liquide et de séparer ainsi ces deux corps.

Cette méthode est longue; la transformation n'est terminée que par une digestion à chaud de la matière, prolongée pendant plusieurs jours; il faut en outre de grandes quantités d'acide nitrique, ce qui la rend pénible; mais elle est la plus exacte, car elle permet de séparer l'hexachlorure d'une benzine chlorée qui n'en contient que de

faibles proportions; cela est impossible avec les autres méthodes.

Vohl ⁽¹⁾ a trouvé que l'hexachlorure est attaqué par l'acide nitrique et donne des cristaux en aiguilles ou en tables. Heys ⁽²⁾ contredit cette assertion et prétend, de son côté, que l'ébullition même avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique laisse ce corps inattaqué. L'observation de Vohl pourrait s'expliquer facilement en supposant, ce qui est fort vraisemblable, que ses produits contenaient de la benzine tétrachlorée.

Ainsi purifié, l'hexachlorure se sublime en beaux cristaux à faces transparentes qui ne sont plus ternies par des dépôts de matières étrangères. Ceux-ci se groupent souvent de manière à former un parallélépipède creux ouvert à sa partie supérieure. Ils fondent, comme l'a indiqué M. Berthelot, à 157°, et leur densité est 1,87, à la température de 20°.

Le chlore a été dosé dans cette matière par le procédé de Carius. L'attaque par l'acide azotique fumant et le nitrate d'argent ne commence qu'à 180°, ce qui justifie bien la remarque de Heys. On maintient la température de 180° pendant deux heures; on laisse refroidir, puis on dégage la pression des tubes. On recommence cette opération, après avoir chauffé pendant deux heures encore, de 215° à 220°. La transformation est alors terminée, car on n'observe plus de pression dans les tubes, même après qu'on a élevé la température à 240°. Voici les résultats de ce dosage :

Matière.....	^{gr} 0,305		
Ag Cl.....	0,905		
		En centièmes.	Théorie.
Cl.....	0,224	73,36	73,19

(1) VOHL, *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 122; 1866.

(2) ZACH. HEYS, *ibid.*, t. VII, p. 293; 1871.

Si ce corps résiste à l'attaque des acides minéraux les plus énergiques, il ne se comporte pas de la même façon vis-à-vis des alcalis; il se décompose sous l'influence même des plus faibles, toutes les fois qu'un chloruré minéral peut prendre naissance.

Ce fait avait été reconnu avec la potasse alcoolique. Mitscherlich lui-même avait constaté ce dédoublement, en chauffant l'hexachlorure avec la baryte; mais on pouvait se demander s'il se ferait dans le même sens avec l'ammoniaque, alcali qui, vis-à-vis des substances organiques, se comporte en général d'une manière spéciale.

On ne peut opérer en vase ouvert avec l'ammoniaque alcoolique, car l'ébullition qu'on est obligé de maintenir éliminerait entièrement l'alcali avant qu'il ait réagi; dans des tubes scellés, au contraire, on obtient une réaction très rapide et complète, en chauffant l'hexachlorure avec une solution saturée d'ammoniaque dans l'alcool ordinaire. Il se sépare de la sorte du chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé, parfaitement blanc, et, après la distillation de l'alcool, un liquide huileux, limpide et légèrement jaune : c'est de la benzine trichlorée.

Nous nous contenterons de rappeler ici, sans insister davantage, l'action du cyanure de potassium, que nous avons décrite au Chapitre précédent.

On pouvait se demander si les alcalis faibles, en présence de l'eau, agissent de la même façon que les bases énergiques dissoutes dans l'alcool. Ayant remarqué que le verre de certains tubes, où nous avions chauffé l'hexachlorure avec de l'eau, avait été attaqué assez notablement et que l'eau franchement chlorhydrique tenait en dissolution de la silice précipitable par neutralisation, nous avons eu la pensée d'ajouter dans les tubes du silicate de potassium et de chauffer à 200°.

Après trois heures, nous avons constaté que les tubes contenaient un abondant dépôt de silice et de la benzine

trichlorée. Ainsi les silicates alcalins en solution aqueuse agissent comme les alcalis en solution alcoolique.

L'hydrate de magnésium, employé dans les mêmes conditions, agit beaucoup plus lentement et beaucoup plus faiblement; son action est comparable à celle de l'eau pure.

Un certain nombre de matières organiques sont modifiées par l'hexachlorure de benzine. Nous avons étudié particulièrement, à ce point de vue, l'alcool et l'aniline.

L'alcool, même en présence d'une grande quantité d'eau, subit son action à partir de 200° . En effet, des tubes contenant 1^{cc} environ d'alcool ordinaire, 50^{cc} d'eau et $1^{\text{gr}},5$ d'hexachlorure, chauffé à 215° pendant une dizaine d'heures, ont manifesté, après leur refroidissement, une pression intérieure produite par du chlorure d'éthyle, tandis que d'autres tubes chauffés en même temps, mais sans alcool, n'en ont manifesté aucune.

Une autre série d'expériences a été faite avec des tubes contenant 3^{gr} d'hexachlorure et 10^{cc} d'alcool à 95 pour 100; à la température de 205° , il n'y a eu qu'une faible production de chlorure d'éthyle; à 235° , la pression à l'ouverture des tubes était beaucoup plus forte. Ceux-ci ont été chauffés jusqu'à 300° .

Leur contenu, distillé d'abord au bain-marie, a donné un liquide composé en grande partie d'éther ordinaire et d'alcool. L'éther et le chlorure d'éthyle prennent évidemment naissance par l'action sur l'alcool de l'acide chlorhydrique mis en liberté.

La portion qui n'a pas distillé au bain-marie laisse déposer des cristaux fondant à 150° . Ce sont des cristaux d'hexachlorure impur, ainsi que nous nous en sommes assuré en les décomposant par la potasse alcoolique et en les transformant en un dérivé mononitré fusible à 57° .

Il se forme, en petite quantité, dans cette réaction, des composés qui répandent une odeur aromatique parti-

culière, rappelant un peu celle de l'acide benzoïque et de certaines essences végétales; cette odeur est due peut-être à des éthers de la pyrocatechine, substance qui prend naissance, comme on le verra plus loin, par l'action de l'eau sur l'hexachlorure. Les rendements que nous avons obtenus sont si faibles, qu'il nous a été impossible d'en entreprendre l'étude.

Action de l'aniline. — L'aniline dissout très facilement l'hexachlorure de benzine; son pouvoir dissolvant augmente avec la température, et il est probable qu'à partir de 157° , point de fusion du solide, jusqu'à 185° , température d'ébullition de l'aniline, ces deux corps se dissolvent en toutes proportions. Mais, peu au-dessus de cette dernière température, il se manifeste un dégagement gazeux qui devient tumultueux, si l'on continue à chauffer. Le chlorure se décompose vivement, avec mise en liberté d'hydrogène, et la réaction est si énergique que le thermomètre, placé dans le mélange, s'élève presque instantanément de 190° à 300° . Si le ballon où l'on opère n'est pas suffisamment grand pour condenser les vapeurs d'aniline à son intérieur, elles prennent feu en arrivant à l'air.

Les produits engendrés sont noirs et visqueux, et, après le refroidissement, ils ne coulent pas quand on renverse le ballon. Ils se dissolvent en grande partie dans l'eau; le résidu insoluble est formé principalement d'hexachlorure non transformé. La solution laisse déposer par évaporation des cristaux de chlorhydrate d'aniline, en lames transparentes fusibles à 192° .

L'examen des produits insolubles dans l'eau nous a occupés pendant fort longtemps, sans que nous ayons pu arriver à des résultats nets.

En les dissolvant dans la benzine bouillante, nous avons recueilli un corps cristallisé en paillettes rouges à reflets miroitants, qui se déposent au bout de quelques jours. Elles se déposent aussi dans l'aniline employée comme

dissolvant. Dans ce dernier cas, on les débarrasse de l'aniline en les lavant à la benzine. Ces paillettes présentent la forme d'un losange arrondi sur deux de ses angles.

Elles sont insolubles dans l'eau et dans la benzine froide, mais elles se dissolvent dans l'acide sulfurique, en se colorant en un violet foncé caractéristique; elles se dissolvent aussi dans l'acide nitrique fumant, en se colorant en jaune. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique aqueux ne font que les noircir sans les dissoudre. Les acides faibles n'altèrent en rien leur coloration. Les alcalis même concentrés demeurent sans action sur elles. Le brome et ses vapeurs attaquent énergiquement cette matière, en donnant lieu à un dégagement gazeux. Le produit qui en résulte n'est que partiellement soluble dans l'eau, et la partie soluble est probablement constituée par du bromhydrate d'aniline. L'iode ne l'attaque pas à froid; mais, quand on chauffe, il se déclare une réaction analogue à celle du brome, et il se forme un produit noir.

Cette matière fond en noircissant, et elle se décompose en une substance rouge et en une autre cristallisée en aiguilles.

Le peu d'abondance de ce produit nous a empêché de poursuivre plus loin son étude, pour laquelle il aurait fallu trouver son mode de préparation régulier.

L'hexachlorure réagit aussi sur les différentes toluidines, en donnant naissance à de très beaux chlorhydrates, et à des produits goudronneux analogues à ceux que fournit l'aniline.

Action de l'eau sur l'hexachlorure de benzine à la température de 200°. — On a cherché, à plusieurs reprises, à faire réagir l'eau sur l'hexachlorure, en recourant à une température relativement élevée.

M. Grimaux ⁽¹⁾, à la fin d'un travail publié en 1873

(1) GRIMAUX, *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 212; 1872.

sur le tétrachlorure de naphthaline, indique que l'analogie existant entre ce corps et l'hexachlorure de benzine l'engage à étudier l'action de l'eau, vers 200°, sur ce dernier. Ayant découvert que le tétrachlorure donne par saponification un glycol, qu'il a nommé le *glycol naphthydrénique*, corps remarquable qui, suivant les réactifs, se décompose soit en naphtol proprement dit, soit en naphtol chloré, il pensait observer, avec l'hexachlorure, des faits du même ordre.

Récemment, deux chimistes américains, MM. Leeds et Everhardt (¹), ont repris, mais sans succès, ce travail abandonné par M. Grimaux: ils n'ont obtenu que des produits goudronneux.

En réalité, il se forme dans cette réaction deux sortes de produits; les uns sont solubles dans l'eau, les autres ne le sont pas, ou le sont peu, et se trouvent ainsi séparés des premiers. Ceux-ci sont des phénols diatomiques, en particulier de la pyrocatéchine; ceux-là des chlorophénols, parmi lesquels le phénol dichloré domine; il y a aussi de la benzine trichlorée.

Exposons d'abord la manière dont les opérations ont été faites.

Les premiers tubes scellés qui ont été chauffés contenaient, pour 2^{gr} d'hexachlorure, 20^{cc} à 25^{cc} d'eau; mais, dans ceux-ci, la transformation ne paraissait jamais complète, alors même que l'on prolongeait la durée de la chauffe et qu'on élevait la température de 200° à 220°. On a donc été conduit ainsi à augmenter successivement la quantité d'eau et à diminuer la proportion de matière organique; on est arrivé de la sorte à renfermer dans des tubes de verre de 100^{cc} de capacité environ 50^{cc} d'eau et 0^{gr},5 d'hexachlorure.

(¹) LEEDS et EVERHARDT, *Jahresbericht*, p. 477; 1880, et *Berichte*, p. 1870; 1880.

Suivant qu'on les chauffe au bain horizontal ou au bain vertical, les produits de la réaction sont les mêmes, mais les apparences diffèrent. Dans le premier cas, la transformation est plus rapide, la substance noircit davantage, et l'on trouve une plus grande quantité de matière carbonneuse insoluble. Dans le second, au contraire, les solutions restent plus limpides et, comme la température est généralement moindre dans le haut du tube que dans le bas, on observe, après avoir chauffé quelques heures à 200° , que de l'hexachlorure s'est sublimé dans la partie vide, et l'on remarque, à la surface de l'eau, un amas de cristaux en aiguilles très déliées et légèrement jaunes, d'un aspect différent des cristaux d'hexachlorure sublimés dans l'air. On pouvait les prendre pour des cristaux d'une substance nouvelle; pour lever les doutes, il a suffi de les sécher et d'en déterminer le point de fusion : celui-ci s'est trouvé identique au point de fusion de l'hexachlorure ordinaire.

La réaction ne devient sensible qu'à partir de 180° ; elle se poursuit plus rapidement entre 190° et 200° . Au bout de quelques heures, la matière blanche commence à prendre une teinte brune qu'elle communique à l'eau. Cette teinte s'accroît de plus en plus à mesure que l'on prolonge l'action de la chaleur, et il arrive un moment où la matière organique non dissoute, au lieu de se solidifier par refroidissement, comme elle le faisait d'abord, reste sous la forme d'un liquide visqueux jaune qui s'étale quand on le fait couler le long du tube de verre. On a beau chauffer plus longtemps, on ne parvient jamais à dissoudre complètement cette substance. L'opération doit donc être alors considérée comme terminée.

Pour examiner les produits formés, on sépare d'abord ceux qui ne se sont pas dissous dans l'eau; on y parvient grâce à la propriété dont ces produits jouissent, d'être facilement entraînés par la vapeur d'eau.

On verse dans un ballon le contenu des tubes et les

eaux de lavage destinées à enlever tout le liquide visqueux qui reste le long des parois, ou qui s'est accumulé au fond des tubes; on ajoute quelques grains de ponce pour faciliter l'ébullition dans le ballon, et on le met en communication avec un réfrigérant. L'eau qui distille en premier lieu est émulsionnée et entraîne avec elle des gouttes d'un liquide huileux qui se ramasse à la partie inférieure du récipient. L'entraînement est très rapide et l'eau cesse peu à peu de s'émulsionner en distillant. On arrête alors cette opération. Après quelques heures, le contenu du récipient s'éclaircit de lui-même et le liquide huileux est entièrement rassemblé, sous une couche d'eau limpide, à la partie inférieure du récipient.

L'eau possède une réaction acide, elle rougit fortement le papier bleu de tournesol. Cela tient à deux causes : elle contient, comme on pouvait aisément le prévoir, de l'acide chlorhydrique libre; on obtient, en effet, en la traitant par le nitrate d'argent, un précipité de chlorure facile à dissoudre dans l'ammoniaque; en second lieu, elle dissout une faible quantité des chlorophénols qu'elle a entraînés, et cela suffirait pour lui donner la propriété de rougir faiblement le tournesol.

1° *Produits insolubles dans l'eau.* — Le liquide insoluble répand une odeur particulière qui, sans être très forte, s'attache au corps et aux vêtements avec une ténacité si grande, qu'elle est encore sensible longtemps après qu'on a cessé tout contact avec cette substance. C'est l'odeur des phénols chlorés.

Quand on l'agite avec une lessive de potasse, la plus grande partie de ce liquide se dissout, et la dissolution prend une coloration rose qui disparaît quand on ajoute une plus grande quantité d'alcali. Après avoir prolongé suffisamment l'agitation pour dissoudre tous les chlorophénols, on décante la solution alcaline et ceux-ci se trouvent ainsi séparés du résidu insoluble.

Une partie de ce résidu se solidifie et se prend en aiguilles cristallines, l'autre demeure liquide.

Ces aiguilles, fusibles vers 63° , sont un mélange de benzines tétrachlorée et pentachlorée, dans lequel cette dernière paraît dominer. En effet, le dosage du chlore a fourni les chiffres suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,114
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,316

d'où

Cl..... 68,54 pour 100.

La formule

$C^6H^2Cl^4$ exige Cl = 65,74 pour 100,

et

C^6HCl^5 exige Cl = 70,86 pour 100.

L'acide nitrique fumant n'attaque cette matière qu'à chaud, et donne un dérivé nitré fusible vers 70° .

Quand on emploie de l'hexachlorure préalablement purifié par l'une des méthodes que nous avons exposées au commencement de ce Chapitre, on ne rencontre plus un tel produit; il ne prend donc pas naissance, comme nous avons pu le croire à un moment donné, dans la saponification de l'hexachlorure par l'eau; mais ce n'est que par des purifications minutieuses de l'hexachlorure que nous avons pu définitivement trancher cette question.

La partie demeurée insoluble dans les alcalis et liquide est de la benzine trichlorée. On a obtenu par l'acide nitrique fumant son dérivé nitré cristallisé en aiguilles jaune clair, fusibles à 57° . Le dosage du chlore a conduit aux chiffres ci-dessous :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,215
Chlorure d'argent.....	0 ^{gr} ,500

d'où

Cl pour 100..... 58,42
M. 6

La formule $C^6H^3Cl^3$ exige :

Cl pour 100 58,67

La quantité de benzine chlorée liquide ainsi obtenue est plus considérable que celle des benzines chlorées solides. Elle ne préexistait évidemment pas dans l'hexachlorure employé, car celui-ci avait été complètement débarrassé de tout liquide. Il semble donc rationnel d'admettre qu'elle a pris naissance par suite du dédoublement bien connu de l'hexachlorure en acide chlorhydrique et en benzine trichlorée, par suite de la température élevée.

Chlorophénols. — La solution décantée contient des chlorophénates de potassium. Elle ne répand plus l'odeur désagréable des chlorophénols. Pour en précipiter ces corps, il suffit de la traiter, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide carbonique. Avec ce dernier acide, il est peut-être plus facile de fractionner la précipitation; mais il faut avoir soin d'opérer à une température assez basse, car l'acide carbonique ne déplace les chlorophénols qu'à froid : c'est le contraire qui a lieu à chaud et, à 100°, les phénols chlorés décomposent promptement les carbonates alcalins. L'acide carbonique précipite d'abord une matière solide qui fond vers 60° et qui a les propriétés du *phénol trichloré*.

La solution demeure limpide jusqu'à ce que ce corps soit entièrement précipité, elle se trouble ensuite, sous l'influence d'une émulsion qui se produit : c'est donc une substance liquide qui commence à se précipiter. On suspend momentanément le courant d'acide carbonique et l'on décante pour recueillir le corps solide. Quand le courant gazeux passe de nouveau dans la solution décantée, il en précipite des gouttelettes huileuses qui se rassemblent au fond du vase : c'est le *dichlorophénol*.

Les propriétés remarquables de ce corps permettent de le caractériser très nettement. Il est facilement attaqué par

l'acide nitrique qui le transforme, même en solution très étendue, en un dérivé nitré cristallisé en petites aiguilles jaunes fusibles à 121° . Ce dérivé est moins soluble dans l'eau que le chlorophénol, et peut servir à le déceler dans ses solutions. Il n'a pas perdu son caractère de phénol, car il donne des sels avec les bases. Il suffit de l'humecter avec une solution de potasse, pour que le sel de potassium se produise aussitôt, avec sa belle coloration rouge qui rappelle celle de l'acide chromique.

L'action de l'acide nitrique concentré ne se borne pas à produire un dérivé nitré, comme nous l'a prouvé l'étude du dichlorophénol, mais elle est plus profonde et transforme ce corps en acide oxalique. Cette transformation s'opère très facilement avec l'aide de la chaleur et l'acide oxalique se dépose en cristaux blancs pendant le refroidissement.

Enfin, pour être certain que le phénol dichloré, obtenu par l'action de l'eau sur l'hexachlorure de benzine, est bien identique avec celui dérivé du phénol, nous avons préparé directement ce phénol chloré, en faisant passer un courant de chlore dans le phénol, et nous avons isolé des produits de la réaction un liquide semblable à celui que nous venons de décrire et qui a donné, dans les mêmes conditions, les mêmes réactions.

Produits solubles dans l'eau; pyrocatechine. — La dissolution aqueuse est fortement chargée d'acide chlorhydrique libre; mais cela n'empêche pas l'extraction de la pyrocatechine qu'elle contient. Dans ce but, on l'agite avec du noir d'os, et on la filtre pour la décolorer en partie et la débarrasser des parcelles charbonneuses qui proviennent d'une décomposition trop avancée, puis on la soumet à des épuisements méthodiques par l'éther. Après avoir été séparée de l'eau, la solution éthérée est distillée, et abandonne comme résidu un liquide noir qu'on évapore par un courant d'air tiède, afin de rendre l'opération

plus rapide. On observe alors, tout autour de la fiole où l'on opère, de longues aiguilles blanches.

Une fois sec, le résidu est repris par la benzine qui laisse, en s'évaporant, des cristaux formés au sein d'un liquide visqueux, facile à séparer par une filtration à la trompe. La partie solide qui reste sur l'entonnoir, après avoir été comprimée avec soin, est sublimée à une température qui ne doit pas dépasser 50° ou 60°. Cette sublimation est facile à faire entre deux verres de montre. Les cristaux prismatiques qui se condensent d'abord sur le verre supérieur sont petits; mais, quand on les examine au microscope, on reconnaît que leurs formes sont parfaitement nettes et régulières. Ils changent bientôt d'apparence, et se transforment en grandes et belles lamelles, perpendiculaires à la surface du verre, et qui peuvent atteindre plus d'un centimètre. Elles sont imprégnées d'un peu de produits chlorés, dont on les débarrasse en recommençant une ou deux fois cette opération.

Elles ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière	gr 0,204
Acide carbonique	0,4815
Eau	0,094

d'où, en centièmes,

		Calculé pour C ⁷ H ⁶ O ² .
C	64,37	64,44
H	5,22	5,45
O	»	30,91

Cette matière a donc bien, on le voit, la composition de la pyrocatechine; elle possède aussi les propriétés caractéristiques qui permettent de distinguer cet oxyphénol de ses isomères, la résorcine et l'hydroquinone. Elle fond à 104°. Quand on la traite par une goutte de perchlorure

de fer, elle prend sur le champ une belle coloration verte qui passe au rouge vineux par l'addition d'un alcali : potasse, soude, ammoniacque ou baryte. Elle verdit ou brunit successivement sous l'influence des alcalis seuls ou des carbonates alcalins; elle verdit encore par le permanganate de potasse, elle jaunit par l'acide nitrique, enfin elle réduit les sels d'argent.

Le liquide visqueux, séparé par filtration à la trompe, donne la réaction du chlore à la perle d'oxyde de cuivre; il retient encore de la pyrocatechine en dissolution et semble être du phénol chloré, légèrement soluble dans l'eau et qui a passé dans la solution éthérée.

Dans les nombreuses opérations que nous avons effectuées, nous n'avons pas observé la formation du pyrogallol que nous avons compté obtenir d'abord. Il n'est pas probable qu'il s'en produise dans cette réaction, car il aurait été facile de constater sa présence et même de le séparer par une sublimation ménagée. Il n'aurait pas du reste été détruit dans les conditions des expériences précédentes, car, quand on le chauffe avec de l'eau à 200° , pendant plusieurs heures, il ne se décompose pas et l'on peut le régénérer, comme la pyrocatechine, en épuisant par l'éther sa solution aqueuse, et enfin le sublimer en lamelles qui fondent exactement à 131° , comme avant l'opération.

Remarque. — Les résultats précédents montrent bien clairement que l'action de l'eau sur l'hexachlorure est une action oxydante; mais, comme le chlore n'est éliminé qu'à l'état d'acide chlorhydrique, il est nécessaire que la production du phénol dichloré soit corrélative de la décomposition de 2^{mol} d'eau, celle de la pyrocatechine de la décomposition de 3^{mol} . Dans ces deux cas, de l'oxygène a dû être mis en liberté, et cependant il disparaît, car il n'y a pas de pression dans les tubes scellés. Nous ferons remarquer, à ce propos, que nous avons constamment trouvé dans ceux-ci une matière brune, charbonneuse, qui ne peut être

étudiée comme un composé défini, mais dont la production ne peut s'expliquer que par une oxydation.

CHAPITRE III.

ÉTUDE SUR L'HEXABROMURE DE BENZINE.

Les travaux qui ont été faits jusqu'ici sur l'hexabromure de benzine nous en ont laissé une connaissance très sommaire.

Mitscherlich, vers 1837, a constaté que si l'on porte au soleil un ballon contenant de la benzine et du brome, il s'en dégage d'abondantes fumées acides, et il se forme à l'intérieur une poudre blanche. Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition, cette poudre se transforme en une huile qui constitue la benzine tribromée. D'après Laurent, cette huile cristallise par l'évaporation de sa solution éthérée en aiguilles lamellaires.

Après l'étude qui vient d'être faite des hexachlorures, il était naturel de compléter ces notions, de rechercher les propriétés physiques de l'hexabromure de voir s'il n'existe pas sous deux formes isomères, et auquel des hexachlorures il correspond.

Préparation de l'hexabromure de benzine. — On peut obtenir l'hexabromure à froid, en versant du brome dans un ballon spacieux contenant déjà une petite quantité de benzine. La réaction se déclare aussitôt que les rayons solaires atteignent le ballon, et il se dégage des fumées d'acide bromhydrique en abondance, entraînant avec elles une partie des produits organiques formés. La production d'acide bromhydrique indique que l'hexabromure n'est pas seul à prendre naissance, mais qu'il se forme aussi des dérivés de simple substitution : des benzines bromées.

Sur les parois du ballon, il se dépose des cristaux; la réaction toutefois s'y ralentit bientôt, parce que les vapeurs

épaisses qui le remplissent empêchent l'accès des rayons lumineux à l'intérieur. Il faut agiter souvent pour renouveler les surfaces et faciliter cet accès; néanmoins, on n'arrive pas, même au bout d'un temps très long, à faire absorber tout le brome par un excès de benzine.

Il vaut mieux employer le procédé suivant, qui a servi du reste à préparer les chlorures de benzine, et au moyen duquel on a l'avantage de recueillir tous les produits de la réaction.

Ce procédé consiste à faire tomber goutte à goutte du brome dans une cornue tubulée, contenant de la benzine en ébullition, et placée de manière à recevoir continuellement les rayons du soleil. Des récipients de verre reliés à la cornue et redressés condensent et font refluer les vapeurs. L'acide bromhydrique qui s'en échappe est recueilli dans une lessive alcaline étendue.

Dans une des opérations les plus avantageuses que j'aie faites, j'ai employé 550^{gr} de brome pour 250^{gr} de benzine, versée en plusieurs portions, et j'ai maintenu l'ébullition pendant quatre heures environ. L'appareil était encore plein de vapeur de brome, mais il se dégageait une telle quantité d'acide bromhydrique que la lessive alcaline suffisait à peine à le retenir entièrement. Cela pouvait tenir à deux causes : il se produisait des composés de substitution par l'action du brome sur la benzine non attaquée, ou l'hexabromure lui-même se décomposait sous l'influence de la chaleur dégagée dans la réaction. L'hexabromure est en effet le moins stable des composés formés, et quand la lumière est vive, le dégagement de chaleur est très énergique. Au double point de vue de la purification du produit et du rendement, il était préférable de suspendre l'opération.

Pendant le refroidissement, les parois de la cornue se tapissent de cristaux et la plus grande partie de l'hexabromure se solidifie dans la panse au sein d'un liquide rou-

geâtre. On décante ce liquide, on lave, avec une lessive alcaline, la masse cristalline extraite de la cornue; on la comprime ensuite et on la sèche. Quand l'humidité est complètement enlevée, il reste une poudre ⁽¹⁾ encore jaune que l'on sublime. Cette opération, plus délicate qu'avec l'hexachlorure, s'effectue avec facilité, quand on a atteint par tâtonnements la température convenable.

Il faut avoir soin de rejeter les premiers produits qui se condensent à l'état liquide ou sans prendre une forme cristalline bien déterminée, car ils sont presque exclusivement composés de benzine tribromée. On ne recueille que les produits parfaitement blancs, ayant l'aspect de flocons cristallins ou de lamelles aiguës, puis on les dissout dans un mélange de benzine et d'alcool bouillant, qu'on laisse refroidir aussi lentement que possible. L'hexabromure, beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud, se dépose, du jour au lendemain, en beaux cristaux. On doit alors retirer ceux-ci du dissolvant dans lequel ils ont pris naissance, sans quoi les variations de température qu'ils éprouvent produisent des dépôts successifs, qui altèrent la transparence des faces et favorisent le développement de taches de stries dont il sera question plus loin.

On peut obtenir de jolis cristaux sans recourir préalablement à la sublimation. Il suffit de dissoudre à l'ébullition le produit de la préparation dans la benzine, ou, peut-être mieux, dans les huiles de goudron de houille, distillant de 130°-140°, d'ajouter du noir animal et de filtrer la solution chaude. Celle-ci laisse bientôt déposer des cristaux, parmi lesquels on distingue des prismes et des aiguilles. Quand le dépôt est terminé, on décante le liquide, puis on agite avec une nouvelle quantité de benzine froide, de

(1) L'opération que je décris a fourni 85^{gr} de cette poudre; une opération à froid faite avec 180^{gr} de brome et 40^{gr} de benzine ne m'a rendu que 15^{gr} d'hexabromure.

manière à dissoudre les cristaux en aiguilles, on rejette ensuite cette benzine et l'on traite le résidu à l'ébullition par une nouvelle quantité de dissolvant, ainsi qu'il vient d'être dit. Deux ou trois traitements successifs donnent des prismes transparents, à facettes parfaitement nettes; néanmoins ils ne constituent pas une matière pure, car ils fondent à 10° plus bas que ceux qui proviennent de la sublimation; et quand ils sont en fusion, on remarque que le liquide est brun et trouble, tandis que dans l'autre cas il reste incolore et transparent.

Ces sont aussi ces derniers que l'on a choisis pour y doser le brome; on a obtenu les résultats suivants, dans lesquels il est tenu compte du chlore contenu dans la chaux employée à faire ce dosage :

Matière	0 ^{gr} ,435
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} ,876

	Expérience.	Théorie.
Br(0,3728).....	85,70	86,02

Ces cristaux ont une densité supérieure à 2,5 et fondent, sans se décomposer, à 212° ; ceux qui ont été recristallisés, sans avoir été sublimés, fondent à 202° ou 203° et la matière brunit légèrement au moment de la fusion. Il y a donc une différence notable dans le degré de pureté de ces cristaux.

Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, qui présentent les faces p , g^1 , e^1 , $a^{\frac{1}{m}}$; la face h^1 qu'on rencontre dans l'hexachlorure est remplacée ici par une paire de faces m (¹).

(¹) Je dois ces mesures à l'extrême obligeance de M. Des Cloizeaux; je suis heureux de lui en exprimer ici mes remerciements.

	Observé.	Calculé
$g^1 m$	133.37 ⁰	» ⁰
mm	93.24	92,46
mm sur g^1	87.10	87,14
pc	153.57	»
eg^1	115.50 ⁰	116,3
pa	122.25	»
pap	59.27	57,35
pm	104.52	»

Angles des axes $ZX = 69^\circ 14'$,

$a : b : c = 1,0191 : 1 : 0,523$,

face $a^{\frac{1}{m}} = a^{\frac{1}{8}}$.

Les faces les plus développées sont les faces g^1 , mais on remarque sur celles-ci deux faisceaux de stries partant du centre et divergeant de chaque côté en formant deux taches blanches; les faces e^1 sont peu développées, mais brillantes.

La bissectrice obtuse est positive ou peu oblique à la base

$2H_0 = 126^\circ$ pour le rouge.

Dispersion très forte $\rho < \nu$, dispersion inclinée très prononcée.

M. Bodéwig (¹), qui a mesuré les cristaux d' α -hexachlorure, a observé les faces p , g^1 , e^1 , $a^{\frac{1}{m}}$ et h^1 , au lieu du biseau m de l'hexabromure, et a donné les chiffres suivants :

$h^1 p$	111.14 ⁰
$e^1 g^1$	115.28
$pa^{\frac{1}{m}}$	122.54

d'où

$ZX = 68^\circ 46'$,

$a : b : c = 0,508^{(2)} : 1 : 0,527$.

(¹) BODEWIG, *Groth's Zeitschrift*, t. III, p. 318.

(²) L'auteur, dans ces calculs, a choisi $\frac{1}{8}$ pour caractéristique de la face

Ces chiffres, comparés aux précédents, établissent bien l'isomorphisme et, par suite, l'identité de constitution chimique de l'hexabromure et de l' α -hexachlorure de benzine.

Ce fait est aussi confirmé par l'étude des propriétés chimiques.

Comme l'hexachlorure, il présente un caractère particulier de résistance à l'attaque des acides minéraux les plus énergiques. Il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ordinaire, ni par l'acide fumant, ni par l'acide sulfurique, ni par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Action de la potasse alcoolique sur l'hexabromure de benzine. — Une solution alcoolique de potasse à l'ébullition décompose l'hexabromure, en donnant naissance à du bromure de potassium et à de la benzine tribromée. Ce fait, analogue à celui que l'on constate avec l'hexachlorure, a été établi par Mitscherlich et par Laurent. La benzine tribromée, que l'on obtient dans cette opération, est une huile jaune. En dissolvant cette huile dans l'éther, Laurent a vu se former des aiguilles lamellaires, qui se volatilisent à la température ordinaire, mais dont il n'a pas indiqué le point de fusion. D'autre part, la benzine tribromée, que l'on considère comme identique avec celle-ci, peut se préparer par voie indirecte, en partant des trois benzines bibromées isomères. Pour cela, on transforme celles-ci en leur dérivé mononitré, et, au moyen des méthodes de Griess, on substitue le brome au groupe nitrogène. Dans les trois cas, on obtient la même

α , tandis que, dans la maille du réseau que j'ai adopté, cette caractéristique est $\frac{1}{8}$. Dans ce dernier réseau $a^{\frac{1}{m}} = a^{\frac{1}{8}}$ et le paramètre correspondant doit être doublé :

$$a = 0,508 \times 2 = 1,016.$$

Le paramètre a de l'hexabromure est 1,019.

benzine tribromée, qui est cristallisée en aiguilles fondant à 44°.

Voici quelques faits nouveaux sur la décomposition de l'hexabromure. Quand on emploie, pour cette décomposition, une solution alcoolique de potasse non saturée, il faut chauffer à l'ébullition pour déterminer la décomposition, et l'on ne considère celle-ci comme terminée qu'au bout d'une ou de plusieurs heures. Il n'en est plus ainsi quand la solution est concentrée de manière à présenter une apparence visqueuse. Aussitôt qu'elle est versée sur l'hexabromure en poudre, la décomposition se produit avec un échauffement tel, que l'alcool bout très vivement. Il n'a pas fallu plus de cinq minutes pour décomposer de la sorte 20^{gr} d'hexabromure. Au milieu du précipité de bromure de potassium, on distingue la benzine tribromée à l'état de liquide jaunâtre. Le meilleur moyen pour l'extraire est de chasser l'alcool au bain-marie, de remplir le ballon où l'opération a été faite d'une quantité d'eau convenable et de distiller à feu nu, en ayant soin d'ajouter quelques corps poreux pour faciliter l'ébullition. La benzine bromée, comme la benzine chlorée, est très rapidement entraînée par la vapeur d'eau, et l'on peut aisément la séparer, par cet artifice, des corps étrangers qui l'accompagnent. Toutefois, ce n'est pas là un procédé de purification absolue, ainsi qu'on va en juger par ce qui suit.

Dans une première opération, on a soumis à l'action de la potasse alcoolique 5^{gr} d'hexabromure en poudre qui, après avoir subi les lavages alcalins, n'avait pas été recristallisé. On a obtenu environ 2^{cc} d'une huile légèrement jaune qui, séparée de l'eau et placée dans un mélange réfrigérant, se congèle à la température de — 8°. Si on la laisse revenir à la température ordinaire, elle se liquéfie rapidement, et un thermomètre, plongé dans la matière au moment de la fusion, marque 14°, 5.

On pouvait attribuer un point de fusion aussi éloigné de 44° , indiqué par les auteurs pour la benzine tribromée préparée par voie indirecte, aux impuretés contenues dans l'hexabromure employé. On a donc recommencé l'opération précédente avec une matière purifiée par filtration sur le noir animal et par des cristallisations successives. Les cristaux parfaitement blancs, ainsi formés, fondaient à 202° ; il est difficile, ainsi qu'il a été dit plus haut, d'obtenir par de simples cristallisations des cristaux d'hexabromure ayant un point de fusion supérieur. 7^{5r} de cette matière ont fourni, après l'entraînement par la vapeur d'eau, environ 3^{cc} d'une huile de couleur aussi foncée que la précédente et, comme elle, ne se congelant qu'à la température de -8° . Ce produit n'était donc pas plus pur que le précédent. En laissant la température remonter légèrement et en décantant le liquide jaune qui s'en sépare, le reste solide devient de plus en plus blanc, et on a finalement une faible quantité de cristaux, fusibles à 30° en un liquide incolore qui reste en surfusion, mais se solidifie cependant à la température ordinaire. Il ne paraît pas douteux que, si la quantité de matière ainsi obtenue eût été suffisante pour qu'on ait pu la soumettre à la distillation et à des cristallisations successives, elle eût présenté un point de fusion beaucoup plus élevé et se rapprochant de celui indiqué par les auteurs.

Une troisième opération, destinée à compléter ces expériences préalables et, dans ce but, faite sur 20^{8r} de matière, est venue confirmer ces prévisions. Dans cette circonstance, la décomposition de l'hexabromure, sous l'influence d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool, s'est produite — cela a été dit plus haut — spontanément; il en est résulté environ 10^{cc} de benzines bromées liquides, qui ont été entraînées par la vapeur d'eau. La distillation a donné environ 0^{cc},5 de liquide, avant 240° , puis deux fractions principales : la première de 240° - 255° ,

et la seconde de 255° - 270° . Il est resté dans l'appareil distillatoire environ 1^{cc} de liquide, qui s'est pris bientôt en cristaux radiés lamellaires, fondant à 42° , avant même d'avoir été recristallisés.

Le rendement en benzine tribromée cristallisable est, comme on le voit, fort peu considérable. Néanmoins, le liquide, qui provient de la décomposition de l'hexabromure, est formé en majeure partie de ce dérivé de la benzine, ainsi que le démontre sa transformation en *dérivé mononitré*, corps beaucoup plus facile à caractériser que la benzine tribromée elle-même.

Nous avons soumis une partie de la *fraction* 240° - 255° à l'action de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de maintenir la température de 60° - 80° . Cet acide dissout à chaud le liquide organique et le *composé nitré* à mesure qu'il prend naissance, mais, par refroidissement, laisse déposer ce dernier sous la forme de longues aiguilles soyeuses qui, vues en masse, présentent une très légère teinte jaune. Desséchées et dissoutes dans une quantité suffisante d'alcool bouillant, elles reparaissent aussitôt que la solution filtrée commence à se refroidir. Elles fondaient primitivement vers 78° ; mais, après cette opération, leur point de fusion s'est élevé à 93° , ce qui est conforme aux indications des auteurs.

Si l'on abandonne au repos la solution nitrique décantée, après qu'elle a laissé déposer les cristaux dont il vient d'être question, on observe qu'il s'en sépare encore quelques aiguilles, et une huile jaune, dérivé nitré correspondant à la benzine bibromée.

Transformation de l'hexabromure en pyrocatéchine par l'action de l'eau à 200° . — L'hexabromure se transforme en pyrocatéchine tout aussi facilement que l'hexachlorure, et, puisque cette propriété est générale pour les produits d'addition de la benzine, elle est caractéristique de ces corps.

Pour effectuer cette transformation, il faut chauffer

pendant six ou sept heures, de 190° à 200°, des tubes scellés contenant 1^{er} d'hexabromure et 50^{cc} d'eau distillée. Cette grande quantité d'eau est nécessaire. Le liquide des tubes devient brun et acide. On le verse directement dans un ballon avec quelques grains de ponce poreuse, ajoutés pour faciliter l'ébullition, et l'on distille. La benzine bromée et les bromophénols, qui se sont produits et demeurent insolubles, sont entraînés avec les premières portions d'eau; on reconnaît qu'ils le sont complètement, quand l'eau ne distille plus trouble. On laisse refroidir la liqueur qui reste dans le ballon et on la filtre dans un appareil à déplacement. Elle est limpide, mais elle présente une teinte brune. On l'agite avec de l'éther; puis, quand les deux couches se sont séparées, on décante l'eau aussi complètement qu'il est possible. L'éther distillé au bain-marie laisse au fond du ballon une matière noire et goudronneuse, qui contient la pyrocatechine. On la traite par la benzine, qui dissout cette substance sans dissoudre le goudron. La dissolution benzénique filtrée abandonne par évaporation des cristaux prismatiques de pyrocatechine, que l'on sépare d'un résidu visqueux et qu'on sublime à une température de 40° à 50°. Il se sublime ainsi des petits prismes hexagonaux et des lamelles là où la matière se trouve en plus grande abondance. Ces faits sont les mêmes que ceux qui ont été observés avec la pyrocatechine dérivée de l'hexachlorure. Les réactions colorées et le point de fusion sont aussi les mêmes.

Le liquide jaune, qui a été entraîné avec la vapeur d'eau, possède une odeur caractéristique de bromophénol; néanmoins, il est surtout formé de benzine bromée, car il ne s'en dissout qu'une très faible partie dans les alcalis. La solution alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique donne un léger trouble et répand de nouveau l'odeur des bromophénols. Le liquide qui ne se combine pas aux alcalis est attaqué, quand on le chauffe avec l'acide ni-

trique fumant. La solution étendue d'eau laisse déposer des aiguilles du dérivé nitré de la benzine tribromée.

Action du brome sur la benzine comparée à celle du chlore. — La majeure partie du produit de l'action du brome sur la benzine n'est pas de l'hexabromure. Cette action donne naissance principalement à de la *benzine monobromée* qui, étant liquide, est facile à séparer des produits solides après les lavages à l'eau alcaline. Dans l'opération où j'ai employé 500^{gr} de brome pour 250^{gr} de benzine, j'ai obtenu 200^{gr} de benzine monobromée et 85^{gr} seulement d'hexabromure.

Il se forme en outre de la benzine dibromée solide, qu'il est difficile de séparer par de simples cristallisations. La production de cette substance a été mise en évidence, dans la décomposition de l'hexabromure, au moyen de la potasse alcoolique; c'est sa présence dans la benzine tribromée qui abaisse si considérablement le point de fusion et la température d'ébullition de celle-ci.

Dans l'action du chlore, au contraire, il se produit de la benzine monochlorée, mais en quantité relativement très faible; une opération où j'ai eu 3^{kg},5 d'hexachlorure ne m'a pas donné 50^{gr} de benzine monochlorée. Les benzines chlorées, qui prennent alors naissance, sont des dérivés de substitution plus avancée, tels que la benzine tétrachlorée et la benzine pentachlorée.

Du reste, les benzines chlorées elles-mêmes sont facilement modifiées par l'action du chlore. De la benzine trichlorée distillant entre 210° et 212°, exposée pendant un certain nombre de jours d'été aux rayons solaires, dans de grands ballons pleins de chlore, a fourni un liquide épais de couleur ambrée.

La distillation de ce liquide a régénéré de la benzine trichlorée, non attaquée, dont la majeure partie a passé vers 210°.

A 225°, la décomposition devenant manifeste, on a

arrêté l'opération, et le résidu s'est pris par refroidissement en une masse d'aiguilles cristallines feutrées. Cette matière, traitée par un peu d'alcool destiné à enlever les parties liquides, a pris une consistance visqueuse, et il a été impossible de l'exprimer en cet état. Il a fallu le faire cristalliser de nouveau par fusion et par décantation. Les cristaux ainsi séparés ont été recristallisés dans l'alcool, et sublimés en brillantes aiguilles, fondant à 220° et possédant tous les caractères de la benzine perchlorée.

CHAPITRE IV.

ESSAIS DE SYNTHÈSE DES PRODUITS D'ADDITION DE LA BENZINE.

Nous avons tenté plusieurs expériences pour reproduire par synthèse les produits d'addition de la benzine :

1^o En partant de l'idée que l'hexachlorure peut être formé par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique avec la benzine trichlorée, nous avons cherché à réaliser cette combinaison en chauffant en tube scellé un mélange de ces deux substances où l'acide chlorhydrique était en excès. La benzine trichlorée n'a pas été attaquée même à 200° .

2^o Un courant d'acide chlorhydrique sec arrivant dans la benzine trichlorée, soit à haute, soit à basse température, ne réagit pas davantage.

3^o Nous avons effectué cette même expérience d'une troisième manière, en faisant arriver simultanément dans de la benzine trichlorée, exposée au soleil, des bulles de chlore et d'hydrogène, de manière que la combinaison ait lieu au sein du liquide organique. Cette expérience dangereuse, quoique suffisamment prolongée, n'a donné aucun résultat. La combinaison du chlore et de l'hydrogène s'effectue en général dans ces conditions sans donner d'explosion.

4° Une idée théorique différente nous a engagé à entreprendre une quatrième expérience. L'hexachlorure prend naissance dans des circonstances où de l'acide chlorhydrique serait formé si, au lieu de benzine, on employait de l'hydrogène. Le perchlorure de phosphore qui fournit de l'acide chlorhydrique en réagissant sur l'eau devrait engendrer de l'hexachlorure de benzine, en réagissant sur un hydrate organique, le pyrogallol, phénol triatomique. Il y a effectivement réaction, mais tous les produits qui se forment sont solubles dans l'eau.

Dans le même dessein, on a traité par le perchlorure de phosphore le dichlorophénol, celui-là même qui prend naissance dans la décomposition de l'hexachlorure par l'eau. Il se forme ainsi des *éthers phosphoriques* analogues à ceux que M. Jacobsen ⁽¹⁾ a obtenus avec le phénol. On n'a même pas reproduit de la sorte la benzine trichlorée qui devrait prendre naissance par une action semblable à celle qui transforme le phénol en chlorure de phényle (Riche).

En substituant le trichlorure de phosphore au pentachlorure dans l'opération précédente, il se produit, quand la matière n'est pas exempte d'humidité, une réduction du trichlorure de phosphore en phosphore rouge aussitôt que l'on chauffe à l'ébullition. Il est probable qu'il se forme en même temps des éthers phosphoreux, mais on n'a pu les isoler nettement.

5° *Polymérisation des bromures d'acétylène.* — La benzine étant, suivant la synthèse classique de M. Berthelot, un polymère de l'acétylène, ses produits d'addition, l'hexachlorure, l'hexabromure, peuvent provenir peut-être de la condensation moléculaire du chlorure ou du bromure d'acétylène.

Quand on fait absorber l'acétylène pur par du brome,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, p. 1523; 1875.

on obtient un liquide noir qui, lavé dans des lessives alcalines, devient presque incolore et répand une odeur aromatique assez agréable.

M. Berthelot le considère, après l'avoir analysé, comme du *bibromure d'acétylène*; M. Sabanejeff ⁽¹⁾, au contraire, prétend que c'est un *tétrabromure d'acétylène*.

Quand on abandonne ce liquide à l'évaporation spontanée, il se dépose des cristaux bien formés. Pour hâter leur production, on peut évaporer sous une cloche à vide. Le liquide n'entre pas en ébullition, quand on réduit la pression à 1^{cm} de mercure et qu'on chauffe à 100°. On peut aussi obtenir les cristaux en traitant le liquide par la potasse solide qui le décompose en partie et concentre ainsi la solution, ou l'entraîner par la vapeur d'eau, comme l'a fait M. Sabanejeff.

Ces cristaux nous semblent avoir une très grande analogie avec ceux de l'hexabromure de benzine. Ils paraissent appartenir au type clinorhombique, mais ils sont très minces et la face suivant laquelle ils sont principalement développés serait la face *g*.

Ils sont solubles dans l'éther, dans la benzine et les huiles de goudron de houille, mais surtout à l'ébullition. Ces derniers dissolvants les laissent déposer par refroidissement en prismes plus épais et portant des modifications qui les rapprochent davantage des cristaux d'hexabromure.

Ils se subliment facilement et se condensent en se réunissant les uns aux autres de manière à former une série de gradins. Ils répandent alors une odeur aromatique particulière, produite probablement par la décomposition d'un corps étranger, car elle disparaît après quelque temps. Les lamelles recueillies fondent de 182°-183° en un liquide très légèrement brun. Une partie se sublime en même temps.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 113.

M. Sabanejeff indique qu'ils fondent à 175° , c'est en effet leur point de fusion avant la sublimation.

Ils sont inattaquables même à chaud, par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique ou par le mélange de ces deux acides.

Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, ils donnent un précipité de bromure de potassium, et la vapeur d'eau entraîne un liquide insoluble qui correspondrait à la benzine tribromée provenant de la décomposition de l'hexabromure. La matière toutefois a fait défaut pour vérifier si c'est bien de la benzine tribromée.

M. Sabanejeff, après avoir analysé les cristaux fondant à 175° , les considère comme de l'éthylène tribromé solide, ou plutôt comme un polymère de l'éthylène tribromé.

Toutefois il ne semble pas avoir reconnu le dédoublement facile de ce corps par la potasse alcoolique, ce qui le caractérise comme *produit d'addition*, et peut-être n'a-t-il pas eu en main une matière pure, puisque le point de fusion peut être élevé d'une manière notable par la sublimation.

Il nous sera sans doute possible de trancher cette importante question, quand une plus grande quantité de matière sera à notre disposition.

RÉSUMÉ.

1° J'ai fait connaître les méthodes qui ont servi à isoler et à caractériser le β -hexachlorure de benzine et à établir la composition du corps décrit sous ce nom, composition qui a été l'objet d'une controverse;

2° J'ai décrit la manière dont la densité de vapeur des hexachlorures de benzine, corps facilement décomposables, a été déterminée;

3° J'ai exposé une nouvelle étude de l' α -hexachlorure de benzine dans laquelle se trouve établie cette propriété

saillante des produits d'addition de la benzine de se transformer en pyrocatechine sous l'influence de l'eau à 200°;

4° J'ai complété l'étude de l'hexabromure de benzine;

5° J'ai analysé des essais tentés en vue de faire la synthèse des produits d'addition de la benzine et en particulier l'essai basé sur la polymérisation du bromure d'acétylène.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 juin 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 juin 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Vitesse du son dans les gaz.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 juin 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 juin 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

12061

Quai des Augustins, 55.
